

На правах рукописи

КОРЕПАНОВ ВЛАДИМИР ИВАНОВИЧ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭВОЛЮЦИИ ПЕРВИЧНОЙ
РАДИАЦИОННОЙ ДЕФЕКТНОСТИ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ
С ИСХОДНОЙ ДЕФЕКТНОСТЬЮ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

ТОМСК – 2005 г.

Работа выполнена на кафедре лазерной и световой техники Томского политехнического университета

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ

Лисицын Виктор Михайлович

Официальные оппоненты:

доктор физико- математических наук, профессор,

Зуев Лев Борисович

доктор физико- математических наук, профессор,

Кружалов Александр Васильевич

доктор физико- математических наук, профессор,

Тюрин Юрий Иванович

Ведущая организация: Институт геохимии им. А.В. Виноградова СО РАН,
г. Иркутск

Защита диссертации состоится 28 декабря 2005 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического университета

Автореферат разослан 18 ноября 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

М.В. Коровкин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Технический прогресс во многом обусловлен применением материалов с заданными свойствами. Технологии их получения часто основаны на создании сверхчистых материалов и последующем наведении заданного типа и пространственного распределения дефектов. Для этих целей применяют и ионизирующие излучения. Основным результатом их воздействия - образование новых и преобразование существовавших до облучения дефектов - проявляется в изменении свойств материалов, параметров и характеристик изделий. В основе практического использования ионизирующих излучений лежат знания всей совокупности процессов происходящих в материале при радиационных воздействиях. Этим определяется интерес к изучению элементарных стимулированных радиацией процессов в твердых телах различных классов.

Для большого круга широкощелевых материалов в стимулированных радиацией процессах велика роль электронных возбуждений (ЭВ) из-за их возможности локализовываться в регулярных узлах решетки или дефектных местах и с высокой эффективностью превращаться в пары френкелевских дефектов. Поэтому в ионных кристаллах основные усилия исследователей были сосредоточены на расшифровке механизмов автолокализации электронных возбуждений и каналов их излучательного и безызлучательного распада. Достаточно подробно изучены структура и свойства конечных продуктов облучения – центров окраски. Однако, процессы, определяющие конечный результат радиационного воздействия, то есть эволюция первичной дефектности изучены явно недостаточно.

На каждую стадию накопления центров окраски в процессе эволюции первичных дефектов оказывают влияние различные внешние и внутренние факторы: температура образца, световые, механические, электрические и другие воздействия. Наличие дорадиационной дефектности (примеси, локальные деформации и т.д.) вносит дополнительные, существенные возмущения в эти процессы. Это сказывается на топографии распределения созданных радиацией первичных дефектов и определяет результат радиационного воздействия. Поэтому выяснение характера и степени влияния исходной дефектности, в том числе созданной на начальных стадиях облучения, на процессы эволюции первичных дефектов является важной фундаментальной проблемой. Закономерности взаимодействия первичных дефектов с исходной

дефектностью изучены явно недостаточно в ионных соединениях, и это определяет актуальность работы.

Цель и задачи исследований.

Основная фундаментальная проблема, на решение которой направлена работа – выяснение причин и последствий взаимодействия первичных радиационных дефектов между собой и с существующими в кристалле дефектами, в том числе в условиях фототермической стимуляции, и выявление наиболее значимых и перспективных областей их возможного применения, в частности, для разработки методов контроля и анализа материалов и изделий с использованием мощных наносекундных ускорителей электронов.

Цель: изучить основные физические процессы, вызывающие и сопровождающие образование, распад, эволюцию, накопление и преобразование радиационных дефектов при электронном облучении, фототермической стимуляции на примере чистых и содержащих дефекты радиационного происхождения кристаллов фторида магния, содержащих гомологические примеси кристаллов щелочных галогенидов, кристаллов природного происхождения (кальцитов, полевых шпатов, топазов).

Задачи:

1. Разработать импульсный оптический спектрометр, позволяющий с высокой надежностью и стабильностью исследовать эволюцию первичной дефектности в оптических материалах при возбуждении образцов наносекундными электронными пучками (НЭП) при температурах 12.5-700 K.
2. Изучить закономерности и механизмы создания, эволюции и накопления первичной радиационной дефектности (автолокализованных экситонов - АЛЭ и F, H -пар) в кристаллах фторида магния при импульсном электронном возбуждении в температурном диапазоне 15-500 K и выявить основные причины отличия этих процессов от таковых в щелочно-галогенидных кристаллах (ЩГК).
3. Изучить оптические характеристики поглощения и люминесценции F_2 -центров в кристаллах MgF_2 . Установить причины высокой устойчивости электронных центров окраски в кристаллах фторида магния по отношению к аннигиляции с дырочными. Выявить закономерности и механизмы фототермических преобразований электронных центров окраски в кристаллах MgF_2 .

4. Изучить основные закономерности и последствия взаимодействия первичной радиационной дефектности с накопленными предварительным облучением центрами окраски в кристаллах фторида магния.
5. Исследовать электронное строение и ядерные конфигурации локализованных экситонов (ЛЭ) в смешанных кристаллах щелочных галогенидов. Установить причины локализации ЭВ в области, возмущенной гомологическими примесями. Изучить основные каналы распада ЛЭ при оптическом разрушении лазерными импульсами. Исследовать процессы взаимодействия *H*-центров с тяжелыми анионными гомологическими примесями.
6. Исследовать основные закономерности импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) и структуру центров свечения при возбуждении минералов кальцита, полевых шпатов, топаза импульсами НЭП. Изучить первичную радиационную дефектность в этих системах (исключая полевые шпаты). На основе полученных результатов выявить наиболее информативные способы импульсного катодолюминесцентного анализа минералов.

Объекты для исследований. Выбор кристаллов обусловлен целью исследований и решаемыми для ее достижения задачами.

Фторид магния – кристалл удобный для изучения процессов эволюции первичных дефектов и преобразования накопленных. Например, в MgF_2 легко создаются АЛЭ и *F*-центры, но эффективность выживания *F*-центров низка, а дырочные центры оптическими методами не обнаружены. Накопленные облучением при комнатной температуре центры окраски в MgF_2 могут сохраняться годами, но при нагревании или световом воздействии легко превращаются в более сложные.

Смешанные ионные кристаллы могут быть использованы в качестве модельных систем для изучения характера и степени влияния локальных деформаций решетки на пространственное распределение поглощенной энергии радиации, генерацию и эволюцию первичных радиационных дефектов. Изучение процессов взаимодействия первичных дефектов с такими деформациями, всегда присутствующими в реальных кристаллах, является актуальным для многих систем.

Выбранные для исследования ИКЛ природные объекты являются наиболее типичными представителями разных групп распространенных в земной коре минералов и могут служить модельными системами для выявления наиболее информативных параметров ИКЛ для целей анализа.

Научная новизна. Впервые с использованием методов импульсной с наносекундным временным разрешением и стационарной оптической спектроскопии при температурах 12.5-700 K изучены закономерности взаимодействия первичных радиационных дефектов с накопленными центрами окраски в кристаллах MgF_2 и установлены основные механизмы и реакции, определяющие конечный результат этого взаимодействия.

В кристаллах MgF_2 установлены особенности электронного строения, ядерных конфигураций автолокализованных экситонов и первичных пар френкелевских дефектов, установлены механизмы их образования и закономерности разрушения. Определены причины более высокой радиационной стойкости фторида магния по сравнению с ЦГК, выявлены детали и особенности механизмов фототермического преобразования и разрушения электронных центров окраски, в том числе в мощных световых полях (до 20 Дж/см^2), идентифицированы ультрафиолетовые полосы поглощения F_2 -центров.

Изучены закономерности и установлены причины влияния характера локальной деформации решетки на процессы локализации электронных возбуждений в деформированной гомологической примесью области кристалла в смешанных ЦГК. Обнаружен ряд новых экситоноподобных состояний, локализованных мономерами и димерами анионных гомологических примесей. Показано, что наиболее вероятная ядерная конфигурация этих экситонов – околопримесная с электронным строением, подобным строению собственного автолокализованного экситона. Впервые изучены основные каналы и особенности диссипации энергии локализованных около примеси экситонов при их оптическом разрушении. В кристаллах $KCl:I$, $KBr:I$, $KCl:Br$, $NaCl:Br$ обнаружены локализованные анионными гомологическими примесями H -центры (названы нами H_B -центры), идентифицированы полосы их поглощения и установлены закономерности образования.

Впервые измерены спектрально-кинетические характеристики импульсной катодолюминесценции минералов кальцита, полевых шпатов, топаза после возбуждения НЭП при температурах 28-300 K в спектральной области 1-6.2 эВ во временном диапазоне 10^{-8} - 10^{-2} с и создан банк данных. Выявлены спектры поглощения предполагаемых первичных радиационных дефектов в кристаллах исландского шпата и топаза. Установлены основные закономерности влияния условий происхождения минералов на спектрально-

кинетические характеристики импульсной катодолюминесценции, предложены модели некоторых центров окраски и свечения. Выявлены наиболее информативные параметры ИКЛ исследованных минералов для целей люминесцентного спектрального анализа.

Научно-практическое значение. В работе представлены результаты исследований наименее изученных в ионных кристаллах фундаментальных физических процессов взаимодействия первичных радиационных дефектов между собой и с существующими в кристалле дефектами, в том числе в условиях фототермической стимуляции. Поэтому, основное научное значение результатов исследований заключается в существенном расширении современных представлений о процессах образования и эволюции первичных дефектов в материалах данного класса, особенно в кристаллах, содержащих исходную дефектность.

С другой стороны при исследованиях выявлены наиболее значимые и перспективные области практического применения результатов: совершенствование методов управления радиационностимулированными процессами в ионных кристаллах, разработка методов контроля и анализа материалов с использованием НЭП. Примеры возможных применений следующие. Ионные кристаллы используются в качестве сред при изготовлении изделий, предназначенных для работы в поле радиации или подвергающихся радиационной обработке для приобретения необходимых свойств (детекторы в дозиметрах, люминесцентные индикаторы излучения, среды для записи и хранения информации, активные среды лазеров на центрах окраски). Проведенные исследования показали, что локальные деформации решетки в области дефектов могут приводить к существенному изменению в объеме кристаллов топографии распределения созданных электронных возбуждений, изменению процессов генерации и эволюции первичных дефектов. Поэтому, результаты этих исследований позволяют, с одной стороны, определять способы повышения качества изделий, например, эффективность сцинтилляторов на основе ЩГК с примесями, с другой – разрабатывать методы управления радиационными свойствами этих материалов путем создания заданного типа дефектов.

Результаты исследования механизмов фото-, термо- и радиационностимулированных процессов преобразования электронных центров окраски в кристаллах фторида магния очень полезны при разработке ВУФ источников и

приемников излучения, способов наведения стойких в условиях эксплуатации лазерных материалов на центрах окраски.

На основе выявленных наиболее информативных характеристик ИКЛ минералов и созданного банка данных предложены новые подходы к ее использованию для целей анализа материалов, основанные на измерении спектрально-кинетических характеристик люминесценции после возбуждения НЭП. Результаты исследований могут быть использованы:

- при разработке физических моделей эволюции вновь созданных и существующих в кристаллах дефектов в поле радиации;
- в ядерной энергетике и космической технике для прогнозирования поведения конструкционных материалов в поле радиации;
- в электронной технике при разработке методов контроля качества материалов, модификации их свойств, корректировке характеристик приборов;
- в геологии для изучения геохимических условий формирования пород;
- в экологии при проведении мониторинга состояния окружающей среды.

Положения, выносимые на защиту:

1. Основной механизм генерации F -центров в MgF_2 - создание френкелевской пары из преддефектного состояния. Кинетика аннигиляции F, H -пар во фториде магния определяется процессами в парах, в том числе, образующихся после разделения компонентов. При $T < 180\text{ K}$ процесс разделения F, H -пар в MgF_2 происходит за счет избыточной энергии H -центра, а при $T > 180\text{ K}$ определяется температурой кристалла, в накоплении F -центров участвуют преимущественно более разделенные на стадии формирования ФНР F, H -пары. Причины низкой эффективности накопления F -центров в MgF_2 : при $T < 110\text{ K}$ – низкая эффективность генерации, более высоких - низкая эффективность выживания F, H -пар.

2. Особенности ФС преобразований центров окраски в MgF_2 : диффузия F -и переориентация F_2 -центров – результат возбуждения; фототермические воздействия не приводят к рекомбинации F -центров со стабильными дырочными центрами окраски; отжиг дефектов - результат термической стимуляции дырочных центров. Спектры поглощения $F_2(C_{2h})$ - и $F_2(C_1)$ -центров в MgF_2 .

3. Закономерности взаимодействия ЭВ и F, H -пар с центрами окраски в кристаллах MgF_2 : в поле радиации не создаются стабильные заряженные центры; ЭВ при 30-300 K стимулируют коагуляцию F -центров в результате

их возбуждения, люминесценцию F_2 -центров и $F_2 \leftrightarrow F_2$ превращения; при $T > 150\text{ K}$ F_2 -центры возбуждаются в триплетное состояние; при $T > 180\text{ K}$ эффективны взаимодействия центров окраски с созданными F - и H -центрами.

4. Существование в исследованных смешанных кристаллах щелочных галогенидов околопримесных, локализованных мономерами и димерами экситонов, причины и закономерности их создания, в основе которых лежит характер локальных деформаций ионов решетки примесью. Наиболее вероятные ядерные конфигурации и электронное строение этих экситонов – собственные околопримесные. Основным каналом диссипации энергии при оптическом разрушении ОЭ – преимущественная передача энергии другим типам ЛЭ. Существование в кристаллах $KCl:I$, $KBr:I$, $KCl:Br$, $NaCl:Br$ дырочных центров, локализованных тяжелой анионной гомологической примесью (H_B -центры).

5. Спектрально-кинетические характеристики ИКЛ минералов. Основные факторы, влияющие на спектр и кинетику затухания ИКЛ ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} в полевых шпатах и кальцитах различного происхождения – степень локальных возмущений центров. Предполагаемое происхождение УФ- и ИК полос в спектрах ИКЛ полевых шпатов. Существование различных типов марганцевых центров в кальците. Спектры поглощения пар комплементарных первичных дефектов в исландском шпате.

Личный вклад автора. Диссертационная работа – результат обобщения многолетних исследований, часть которых выполнена лично автором, а часть совместно с сотрудниками и аспирантами кафедры лазерной и световой техники Томского политехнического университета. Автором, при его руководстве и личном участии в большинстве конструкторско-технологических работ совместно с Кузнецовым М.Ф. и Луканиным А.А. разработан и изготовлен импульсный спектрометр. Все экспериментальные исследования, их планирование, обработка и анализ проводились при руководстве и непосредственном участии соискателя. Автору принадлежит та часть результатов опубликованных в совместных с другими исследователями работах, которые вошли в сформулированные в работе защищаемые положения. Часть результатов составила основу кандидатских диссертационных работ Бочканова П.В. (1985г.), Гречкиной Т.В. (2003г.), Полисадовой Е.Ф. (2004г.), Вильчинской С.С. (2005г.). Постановка общих и конкретных задач исследований, вы-

бор методов их решения, анализ и обобщение результатов исследований, формулировка выводов и защищаемых положений, представленных в диссертационной работе сделаны лично автором.

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 110 работ в виде статей, докладов конференций. Основное содержание диссертационной работы отражено в 50 публикациях. Результаты исследований докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Всесоюзное совещание по люминесценции (Рига, 1970г.); Всесоюзное совещание по радиационной физике и химии ионных кристаллов (Рига, 1975г., 1978г.); Всесоюзное совещание «Воздействие ионизирующих излучений и света на гетерогенные системы» (Кемерово, 1982г.); Всесоюзное совещание «Синтез, свойства, исследования, технология и применение люминофоров» (Ставрополь, 1985г.); Всесоюзная конференция по радиационной физике и химии неорганических материалов (Рига, 1989г.); Всесоюзное совещание по кинетике и механике химических реакций (Черноголовка - Алма-Ата, 1986г.); Международная конференция «ИЛПАМ'95» (Томск, 1995г.); Международная конференция «Радиационные гетерогенные процессы» (Кемерово, 1995г.); Международная конференция «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (Кемерово, 1998г., 2001г., 2004г.); Международные конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов (Томск, 1996г., 1999г., 2000г., 2003г.); Всероссийский симпозиум по твердотельным детекторам (Екатеринбург, 1997г.); International conf. on Electric Charge in Solid Insulators (Tours, France, 1998г.); Всероссийская школа-семинар «Люминесценция и сопутствующие явления» (Иркутск, 1997г., 1999г., 2000г., 2001г.); Межнациональное совещание «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 1999г.); Международная конференция «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (Томск, 2000г., 2002г., Томск-Улан-Удэ, 2004г.); Международная конференция «Catodoluminescence in Geosciences» (Freiberg, Germany, 2001г.); Международная конференция (Усть-Каменогорск, 2002г.); III Ural Workshop on Advantaged Scintillation and Storage Optical Materials (Ekaterinburg, 2002г.); Международный научно-технический семинар «Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология)» (Москва, 2002г.); Международная летняя школа (Бишкек-Каракол, 2004г.); Международная конференция по физике твердого тела (Алматы, Казахстан, 2004г.); Между-

народная конференция «Vacuum ultraviolet spectroscopy and radiation interaction with condensed matter» (Irkutsk, 2005г.).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и выводов, содержит 312 страниц, включая 106 рисунков, 9 таблиц и список цитируемой литературы из 400 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, ее актуальность, приведены краткие сведения о состоянии проблемы, сформулированы цели и задачи исследований, сделано обоснование научной новизны и практической значимости результатов работы, определены выносимые на защиту научные положения и личный вклад автора.

Первая глава содержит краткий обзор основных представлений о процессах радиационного дефектообразования в ионных кристаллах, описание техники и методики проведения основных исследований, характеристику погрешностей измерений и заканчивается общей постановкой задачи.

Рассмотрены основные свойства АЛЭ в ЩГК, способы их создания, подвижность, электронное строение, закономерности распада из триплетного (T) и синглетного (S) состояний, кинетика затухания свечения, тушение люминесценции АЛЭ, их ядерные конфигурации. Отмечено, противоречия в накопленных результатах исследований устраняются, если принять существование в ЩГК *on*- и *off*-центровых ядерных конфигураций АЛЭ, а также существование двух каналов генерации F, H -пар в ЩГК. Рассмотрены основные закономерности эволюции первичных дефектов.

Для исследований разработан импульсный спектрометр с техническими возможностями: спектральная область измерений - 200-1200 нм; временное разрешение – 7-10 нс; температурный диапазон измерений – 12.5-700 К; максимальная энергия возбуждающих электронов – 400 кэВ при средней - около 200 кэВ; регулируемая длительность импульса тока электронов - 2-10 нс; диапазон возможных плотностей тока пучка электронов - 0,001-1000 А/см² давление остаточных газов в вакуумной камере 10⁻⁴ Па. Низкие температуры обеспечивались микрокриогенной системой МСМР-11ОН-3,2/20. Измерение сигнала производилось с помощью ФЭУ-97, 118, 83 и осциллографов С8-12, Tektronix. Плотность возбуждения за импульс в наших исследованиях обычно не превышала 0.1 Дж/см².

Вторая глава посвящена описанию исследований структуры, конфигурации, механизмов создания, выживания и накопления первичных дефектов (АЛЭ и F -центров) в MgF_2 методом импульсной оптической спектроскопии с наносекундным временным разрешением при возбуждении кристаллов НЭП.

При 30 K в чистых кристаллах MgF_2 возбуждается свечение полос 3.2 эВ (АЛЭ) и 4.2 эВ (обнаружена впервые). Кинетика затухания свечения при 3.2 эВ описывается суммой

$$I_{3.2}(t) = I_{01}e^{-t/\tau_1} + I_{02}e^{-t/\tau_2}, \text{ а при}$$

$$4.2 \text{ эВ} \quad I_{4.2}(t) = I_{03}e^{-t/\tau_3}, \quad \text{где}$$

$$\tau_1 = 6.4 \text{ мс}, \quad \tau_2 = 0.75 \text{ мс},$$

$$\tau_3 = 0.008 \text{ мс}.$$

АЛЭ в MgF_2 обуславливает поглощение в области 3.8-5.8 эВ. Этот спектр может быть разложен на гауссовы составляющие с максимумами при 4.3 эВ, 4.7 эВ, 5.15 эВ, 5.6 эВ. Полоса 4.3 эВ отличается от остальных поляризацией поглощения и может принадлежать дырочному, а полосы 4.7 эВ, 5.15 эВ, 5.6 эВ электронному компонентам поглощения АЛЭ. Отметим, оптическими методами V_k - и H -центры в MgF_2 не обнаружены, хотя существование их очевидно: ядром АЛЭ, очевидно, являются V_k -центры, H -центры обнаружены ЭПР методом, отжиг F -центров при 55-65 K может происходить только при аннигиляции F, H -пар. Вероятно, дырочные центры в MgF_2 обладают низкой силой осциллятора. Анализ показывает, весь спектр поглощения АЛЭ в области 3.8-5.8 эВ обусловлен T - T переходами.

По всем признакам в MgF_2 позиция ядра АЛЭ - *off*-центровая. У излучательного перехода 3.2 эВ большой стоксов сдвиг (9 эВ). Спектр поглощения АЛЭ приходится на ультрафиолетовую область спектра (*он*-центровые АЛЭ в ЩГК поглощают в ИК-области). Температура начала тушения свечения АЛЭ (50-60 K) и делокализации H -центров совпадают. Таким образом, ядер-

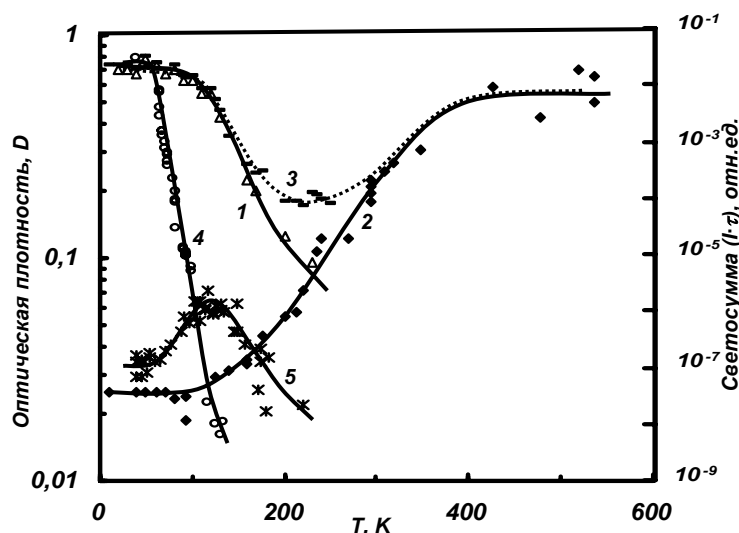


Рис. 1. Температурные зависимости наведенного за импульс НЭП в MgF_2 поглощения в максимумах полос АЛЭ (1), F -центров (2), их суммы (3) и высвеченных светосумм в полосах свечения 3.2 эВ (4 - $S_{3.2}$) и 4.2 эВ (5 - $S_{4.2}$).

ная конфигурация этого АЛЭ – *off*-центровая, с ориентацией ядра, очевидно, не совпадающей с кристаллографическими направлениями кристалла.

Значения высвеченных светосумм полос 3.2 эВ и 4.2 эВ $S = I\tau = \sum I_{0i}\tau_i$ максимальны при 20-60 К и 120 К, соответственно. При $T > 50$ К происходит тушение свечения *off*-центрового АЛЭ и рост интенсивности и S полосы 4.2 эВ. Наиболее вероятной причиной тушения АЛЭ является возбуждение электрона по колебательным уровням до точки пересечения конфигурационных координат триплетного уровня T и основного синглетного S_0 состояний. Температурная зависимость $S_{4.2}$ при $T \geq 120$ К коррелирует с температурной зависимостью уменьшения концентрации АЛЭ ($S_{3.2}$) в излучательном состоянии (рис. 1). Это позволяет полосу 4.2 эВ также приписать АЛЭ, но другой, *on*-центральной конфигурации.

Из представленных на рис. 1 зависимостей наведенной за импульс НЭП оптической плотности в полосах поглощения 4.3 эВ ($D_{AL\bar{E}}$) и 4.8 эВ (D_F) видно, что количество созданных за импульс АЛЭ в MgF_2 слабо зависит от температуры в диапазоне 20-120 К и резко уменьшается при $T > 120$ К. При низких температурах доля созданных F -центров не превышает 2-3% от АЛЭ. При $T > 120$ К D_F быстро растет с одновременным уменьшением $D_{AL\bar{E}}$ и при $T > 400$ К достигает насыщения. Энергетические затраты на создание одного F -центра в диапазоне 20-100 К составляют 10^3 эВ (около $80E_g$), при 300 К – $8E_g$ и $2E_g$ (30 эВ) при 500 К. Энергии активации процессов разрушения экситонов и создания F -центров в области 140-300 К одинаковы (0.07 эВ) и отличаются от энергии активации тушения свечения АЛЭ.

Таким образом, в MgF_2 при $T \leq 200$ К создаются преимущественно АЛЭ с энергетическими затратами около $2E_g$ при 20 К, а $T > 200$ К – F, H -пары с затратами на образование $2E_g$ при 500 К. Из наших исследований следует, что, в отличие от ШГК, в MgF_2 F, H -пары создаются преимущественно из преддефектного состояния, а не в результате преобразования ядра АЛЭ. Основным аргументом является то, что в области активации движения H -центров ($T > 50$ К) происходит тушение свечения АЛЭ, но оно не связано с преобразованием экситона в F, H -пару, присутствует лишь частичное преобразование АЛЭ в *on*-центровые конфигурации (полоса 4.2 эВ). При $T > 110$ К увеличивается вероятность преобразования ЭВ из преддефектного состояния в F, H -пары, что приводит к уменьшению количества создаваемых АЛЭ обоих ти-

пов и увеличению эффективности создания пар френкелевских дефектов с одинаковой энергией активации процессов.

Установлено, в MgF_2 даже при $T > 300\text{ K}$ скорость разрушения созданных F -центров мала, например, при 480 K релаксация поглощения описывается суммой трех экспонент с τ_1 , τ_2 и τ_3 , равными 28.0 мкс ; 3.0 мкс и 0.65 мкс , соответственно. Кинетика не меняется при изменении плотности НЭП в ~ 100 раз, то есть носит мономолекулярный характер. Такой закономерностью могут обладать только коррелированные пары. Однако, из исследований процессов разрушения F_2 -центров, нами установлено, что большинство созданных при $T > 300\text{ K}$ F - и H -центров оказываются разделенными. Отсюда следует, что при высоких температурах компоненты практически всех созданных F, H -пар разделяются и после миграции H -центров вновь создают пары. Таким образом, кинетика релаксации поглощения F -центров в MgF_2 лимитируется процессами рекомбинации в близких парах: коррелированных, с еще не разделенными компонентами при $T < 180\text{ K}$ или вновь созданных после разделения F - и H -центров и последующих диффузионных процессов при $T > 180\text{ K}$.

Глава 3 посвящена анализу закономерностей накопления центров окраски в кристалле MgF_2 в сравнении с LiF . В LiF и MgF_2 близки значения ширины запрещенной и валентной зон, а также схожи температурные зависимости генерации первичных дефектов.

Для целей сопоставления изучена ИКЛ LiF при низких температурах. Показано, полоса 5.8 эВ принадлежит π -излучательному состоянию АЛЭ: положение максимума полосы соответствует зависимости энергии излучательных переходов АЛЭ от катион-анионного расстояния в ряду LiF , $LiCl$, $LiBr$, LiI ; кинетика затухания свечения при 20 K типична для запрещенного π -перехода и совпадает с кинетикой релаксации поглощения экситона I типа (5.5 эВ и 5.1 эВ) в LiF . Таким образом, при низких температурах в LiF создаются два типа АЛЭ в триплетном состоянии, отличающиеся структурой ядра: АЛЭ *on*-типа с излучательным переходом при 5.8 эВ и АЛЭ *off*-типа с излучательным переходом при 4.4 эВ . Эффективность создания *on*-типа экситона максимальна при 20 K , а *off*-типа в области $50\text{--}60\text{ K}$. Тушение свечения обоих экситонов происходит при 60 K с энергией активации 0.06 эВ .

Общие для LiF и MgF_2 закономерности накопления следующие. В обоих кристаллах при низких температурах создаются преимущественно АЛЭ, а высоких - F -центры. Излучательные $T \rightarrow S_0$ переходы в АЛЭ *off*-типа в LiF (4.4 эВ) и MgF_2 (3.2 эВ) имеют близкие значения стоксового сдвига (8.68 эВ и 9 эВ) и одинаковые температуры начала тушения свечения, совпадающие с температурой делокализации H -центров. В обоих кристаллах близки области атермического (20-100 K) и термоактивированного ($T > 100$ K) процессов создания F -центров. В обоих кристаллах при высоких температурах есть участок насыщения эффективности создания F -центров (300 K в LiF и 500 K в MgF_2) и близки энергетические выходы создания АЛЭ при 12.5 K (30 эВ в MgF_2 и 20 эВ в LiF) и создания F -центров на стадии насыщения.

Основные отличия процессов образования и накопления дефектов в LiF и MgF_2 состоят в следующем. В MgF_2 при $T < 60$ K создаются преимущественно АЛЭ *off*-центрового типа, а в LiF - *on*-типа. В LiF с ростом температуры выше 25 K АЛЭ *on*-типа преобразуются в АЛЭ *off*-типа, а в MgF_2 возможно преобразование АЛЭ *off*-типа в *on*-типа. В MgF_2 F, H -пары создаются только из преддефектного состояния. На атермическом участке (12.5-110 K) затраты на создание одного F -центра отличаются на порядок: $2 \cdot 10^2$ эВ в LiF и $2 \cdot 10^3$ эВ в MgF_2 , а затраты на накопление F -центров равны: 10^5 эВ в MgF_2 , $3 \cdot 10^3$ эВ в LiF . При высоких температурах эффективности создания F -центров близки, но сильно отличаются эффективности выживания F -центров: в LiF – около 20% при 300 K, а в MgF_2 - 0.1% при 500 K.

Таким образом, *причины низкой эффективности накопления F-центров в MgF₂, по сравнению с ЩГК: при T < 110 K – низкая эффективность генерации, а при более высоких - низкая эффективность выживания F,H-пар.*

Температурная зависимость эффективности накопления F -центров в MgF_2 , по данным различных авторов, в том числе нашим, при $T > 300$ K, имеет характерный для ионных кристаллов вид: количество накопленных F -центров резко уменьшается в области делокализации H -центров (50-60 K) и увеличивается при $T > 180$ K, достигая насыщения при $T > 250$ K. При $T > 250$ K значительные различия в эффективности накопления центров окраски в ЩГК и MgF_2 полностью определяются различием процессов генерации ловушек H -центров. В чистых кристаллах MgF_2 большая часть H -центров рекомбинирует с F -центрами, малая часть их преобразуется в стабильные оптически неактивные дырочные центры, имеющие очень малое сечение

реакций взаимодействия с F -центрами. Это подтверждают исследования процессов разрушения сверхравновесных F_2 -центров, которые являются эффективными ловушками H -центров (гл. 5).

С использованием моделирования процессов пространственного разделения компонентов F, H -пар (по Лисицыну В.М.) методом Монте-Карло нами сделан анализ процессов на разных стадиях накопления первичных дефектов в кристалле MgF_2 . Исходным состоянием для создания разделенных в пространстве F - и H -центров является функция начального распределения (ФНР) F, H -пар по расстояниям между компонентами пары. При моделировании формирования ФНР производилось в результате движения H -центров при некоторой эффективной температуре $T_э$, существующей в кристалле 10^{-10} - 10^{-12} с, то есть температура кристалла была $T_э = T + T_л$, где T – температура решетки, $T_л$ – избыточная (локальная) температура. В дальнейшем H -центры совершали движение при равновесной температуре кристалла T . Потенциальный рельеф для движения H -центра в поле F -центра конструировался из потенциалов решетки и взаимодействия между компонентами пары вида $E(r) = a/r^b$ или $E(r) = a \exp(-br)$, a – параметр энергии взаимодействия, r – расстояние между F - и H -центрами, b – параметр жесткости взаимодействия. Переход H -центра из положения локализации i в j происходит с вероятностью $P_{ij} = \exp(-\Delta E_{ij}/kT) / \sum_{j=1}^n \exp(-\Delta E_{ij}/kT)$, $\Delta E_{ij} = E_a - (E((\vec{r}_i + \vec{r}_j)/2) - E(\vec{r}_i))$, где E_a – энергия активации миграции H -центра; $\vec{r}_i$ – радиус-вектор от анионной вакансии до узла, в котором находится H -центр; $\vec{r}_j$ – радиус-вектор от анионной вакансии до узла, в который возможен переход H -центра. Для определения числа скачков n , совершаемых H -центром за время t , использовалось распределение Пуассона.

Установлено, при высоких температурах в приращении с повышением температуры эффективности создания разделенных F - и H -центров решающую роль играют температурно-зависимые процессы их разделения на стадии формирования ФНР. Только в этом случае рассчитанная температурная зависимость эффективности накопления F -центров на разных стадиях релаксации отражает ее вид, определенный экспериментально. Результаты моделирования показывают также, что в процессах пространственного разделения

участвуют преимущественно пары, компоненты которых оказались разделенными на большие расстояния, чем ближайшие коррелированные.

Моделирование показало, что энергия активации процесса пространственного разделения компонентов пар (E_p) определяется только параметрами потенциала их взаимодействия и видом ФНР. Этот вывод также находится в хорошем согласии с экспериментальными исследованиями процессов накопления центров окраски в MgF_2 . Эффективность образования разделенных в пространстве F - и H - центров ($P_{ген.}(T)P_{разд.}(T)$) коррелирует с эффективностью накопления F -центров ($P_{нак}(T) = P_{ген.}(T)P_{разд.}(T)P_{стаб.}(T)$) и не коррелирует с $P_{ген.}(T)$ при $T > 60$ К. Энергия активации процесса создания разделенных в пространстве F - и H -центров, определенная из температурной зависимости разрушения F_2 -центров на участке роста при $T > 180$ К (0.12 эВ), совпадает с энергией активации, вычисленной из температурной зависимости эффективности накопления F -центров при $T > 180$ К. То есть накопление и разделение F - и H -центров лимитируются одним общим процессом – вероятностью пространственного разделения $P_{разд.}(T)$, которая зависит только от вида ФНР и потенциала взаимодействия компонентов пары Френкеля.

С учетом результатов моделирования накопление F -центров в MgF_2 описывается следующим образом. При $T < 180$ К разделение F - и H -центров – результат атермического смещения H -центра, обладающего избыточной энергией после образования пары Френкеля. ФНР в этой области температур формируется только за счет энергии, переданной при распаде ЭВ H -центру и состоит преимущественно из близких пар Френкеля, большинство которых при 50-60 К аннигилирует. При $T < 50$ К небольшая доля H -центров, более удаленных от F -центров, локализуется в регулярных узлах решетки, обеспечивая накопление F -центров.

При $T > 180$ К энергия, передаваемая решеткой H -центру, становится существенно выше избыточной, передаваемой центру при распаде ЭВ в месте рождения пары ($T > T_n$), и это приводит к росту с повышением температуры вероятности разделения компонентов созданной пары Френкеля в MgF_2 . После разделения F - и H -центры не могут быть устойчивыми, если H -центр не преобразуется в стабильный дырочный центр. Однако преобразование H -центра в стабильный дырочный центр происходит с очень низкой эффективностью. Поэтому в чистых кристаллах MgF_2 эффективность выживания пар Френкеля низка.

В главе 4 анализируются закономерности накопления вторичных дефектов в кристаллах MgF_2 на основе исследований процессов образования, накопления, разрушения, преобразования F - и F_2 -центров окраски в радиационных, световых и тепловых полях, обсуждаются структура и свойства F_2 -центров в MgF_2 , их фототермическая устойчивость, технология наведения.

Облучение электронами при $T < 300\text{ K}$ приводит к накоплению во фториде магния преимущественно F -центров. При их оптическом возбуждении появляются центры, спектр поглощения которых представлен полосами: 4.68-5.06 эВ, 4.13 эВ, 3.87 эВ, 3.5 эВ, 3.35 эВ, 3.1 эВ, 2.88 эВ. Известно, полосы 3.87 эВ и 3.5 эВ, 3.35 эВ, 3.1 эВ принадлежат F_2 -центрам D_{2h} -, C_{2h} - и C_1 -

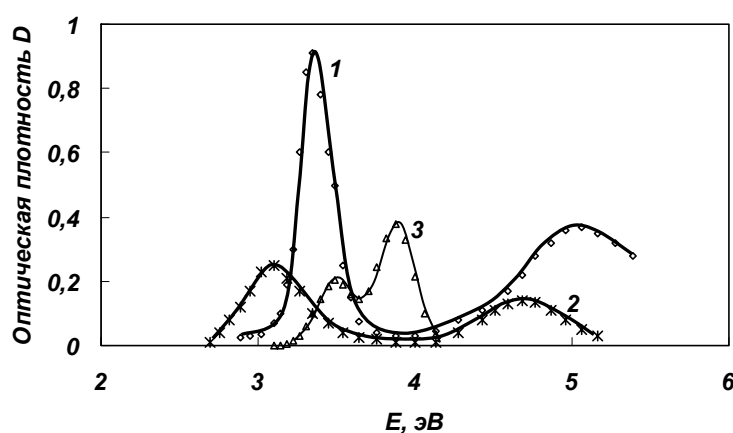


Рис. 2. Спектры поглощения F_2 -центров C_{2h} (1), C_1 (2) и D_{2h} симметрии (3) в MgF_2 .

симметрии, соответственно. Нами из исследований фотостимулированных преобразований и поляризованной люминесценции выделены полосы поглощения $F_2(C_{2h})$ - и $F_2(C_1)$ -центров в ультрафиолетовой части спектра (рис. 2).

Установлены основные закономерности ФС $F \leftrightarrow F_2$ и $F_2 \leftrightarrow F_2$ преобразований. Фототермическим возбуждением при 250-400 K практически все наведенные электронным облучением F -центры можно преобразовать в $F_2(C_{2h})$ -центры. При 300 K излучением ртутной лампы (253.7 нм) F -центры преобразуются в F_2 -центры (преимущественно в $F_2(C_{2h})$) и центры, поглощающие при 4.13 эВ. Возбуждение излучением линии ртутной лампы 313 нм при 450 K приводит к превращению всех типов F -агрегатных центров также в $F_2(C_{2h})$ -центры (спектр 1 на рис. 2). ФС $F \leftrightarrow F_2$ преобразования эффективны при $T > 250\text{ K}$ с энергией активации, равной $E_{fc} = 0.3 \pm 0.05\text{ эВ}$.

Обнаружено, что накопить преимущественно $F_2(C_1)$ -центры в MgF_2 можно возбуждением кристалла с наведенными F - или $F_2(C_{2h})$ -центрами мощными световыми потоками. Для этого кристалл подвергался воздействию импульсами излучения ксеноновых ламп с энергией за импульс $\sim 20\text{ Дж/см}^2$ и длительностью на полувысоте около 450 мкс при 300 K. Результатом возбужде-

ния F_2 -центров C_{2h} -, D_{2h} - и C_1 -симметрии является только их взаимное преобразование с преимущественным созданием $F_2(C_1)$ -центров (полоса 3.1 эВ).

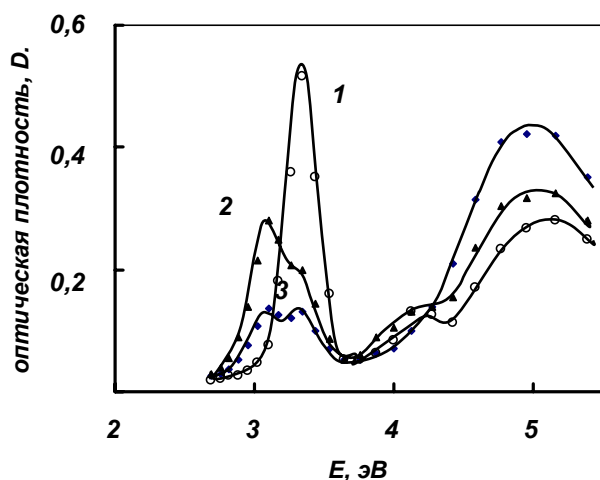


Рис. 3. Спектры поглощения кристалла MgF_2 с наведенными F_2 -центрами окраски. 1 - после облучения серией импульсов электронов (300 имп.) и высвечивания при 300 K излучением линии 253,7 нм ртутной лампы; 2 - после облучения импульсными лампами; 3 - после облучения 5 импульсами электронов при 80 K.

При ФС $F \rightarrow F_2$ и $F_2 \leftrightarrow F_2$ преобразованиях не происходит изменения суммарного количества наведен-

ных предварительным облучением вакансий, входящих в состав электронных центров окраски. Облучение кристалла после $F \rightarrow F_2$ преобразований при 300 K флюенсом электронов на два порядка меньшим того, которым были наведены F -центры, приводит к полному восстановлению их исходной концентрации. При отжиге $F_2(C_1)$ -центры превращаются в $F_2(C_{2h})$ -центры и исходный спектр (1) восстанавливается. Таким образом, *при оптической стимуляции F -центры окраски в кристаллах фторида магния способны передвигаться, но при этом не взаимодействуют с дырочными центрами.*

В процессе ФС преобразований не обнаружено образования стабильных заряженных электронных центров. Основным конечным результатом оптического возбуждения F -центров $T < 400$ K является их коагуляция. Для $F_2(C_{2h}) \rightarrow F_2(C_1)$ преобразований также достаточно только оптической стимуляции в области низкоэнергетических полос поглощения, когда ионизация центра отсутствует. Поэтому, наиболее вероятными в MgF_2 являются механизмы коагуляции и переориентации, основанные на совершении скачков F - и F_2 -центрами в возбужденном состоянии. В пользу этого говорит и то, что энергия активации коагуляции F -центров в MgF_2 меньше энергии активации движения вакансии. Известно, энергия активации движения дефекта существенно снижается при переводе его в возбужденное состояние.

Статистически образование F_2 -центров должно определяться соотношением вариантов пространственного распределения пар F -центров в соседних узлах решетки, соотношение между концентрациями F_2 -центров различной симметрии должно быть: $n(C_1):n(C_{2h}):n(D_{2h}) = 8:2:1$. ФС разрушение F -

центров слабоинтенсивными потоками света приводит к созданию преимущественно $F_2(C_{2h})$ -центров. Однако, мощные потоки излучения импульсных ламп со спектром, способным в одинаковой степени возбуждать F -, $F_2(C_{2h})$ - и $F_2(C_I)$ -центры, создают F_2 -центры с соотношением концентраций близких к статистическому. Объяснить это можно тем, что барьеры между основными состояниями ($^1\Sigma_g^+$) $F_2(C_{2h})$ - и $F_2(C_I)$ -центров высоки и переходы из одного в другое не эффективны, но переходы возможны в возбужденных состояниях центров ($^1\Sigma_u^+$). За время действия мощного излучения значительная часть F_2 -центров оказывается в возбужденном состоянии, в котором распределение между $F_2(C_{2h})$ - и $F_2(C_I)$ -центрами близко к статистическому, это распределение фиксируется при переходе их в основное состояние $^1\Sigma_g^+$.

Ранее в MgF_2 были обнаружены две ступени отжига F -центров: при 60-75 K и 160 K после облучения при 5 K и 80 K, соответственно. Нами подробно изучен изохронный отжиг F -центров, созданных электронным облучением при 300 K и фототермическими преобразованиями F_2 -центров и центров, ответственных за полосы поглощения 4.13 эВ и 2.88 эВ.

В кристаллах, содержащих только F -центры, есть две ступени отжига: небольшая в области 470 K и при 650 K, соответствующая их полному разрушению, которое сопровождается образованием $F_2(C_{2h})$ -центров. Отжиг центров, поглощающих при 4.13-3.88 эВ, происходит при $T = 400$ -620 K и также сопровождается ростом $F_2(C_{2h})$ -центров. $F_2(C_I)$ -центры полностью преобразуются в $F_2(C_{2h})$ -центры с энергией активации 1.1 эВ в температурном диапазоне 360-420 K. Термическое разрушение центров, поглощающих в области 2.88 эВ, происходит при 600 K и также сопровождается образованием $F_2(C_{2h})$ -центров. То есть, все центры окраски, созданные электронным облучением при 300 K или последующими ФС преобразованиями из F -центров, в температурном диапазоне 300-680 K преобразуются в $F_2(C_{2h})$ -центры. Других дефектов при этом не обнаружено. Разрушение $F_2(C_{2h})$ -центров в кристаллах, содержащих только этот вид дефектов, происходит при $T > 680$ K с восстановлением решетки кристалла.

Таким образом, при термостимулированных $F \leftrightarrow F_2$ преобразованиях при $T < 680$ K, как и при ФС, имеет место движение F -центров, реориентация F_2 -центров, но потеря суммарного количества накопленных при облучении вакансий нет; отжиг вакансий происходит только при $T > 680$ K. Отсюда следу-

ет, что *термостимулированное движение электронных центров окраски в MgF_2 при $T < 680\text{ K}$ не приводит к их аннигиляции с дырочными центрами*, то есть свойства облученного кристалла фторида магния подобны свойствам аддитивно окрашенных ЦГК.

Однако решетка «залечивается» когда взаимодействуют F - и H -центры, например, при делокализации последних при $T > 60\text{ K}$. Очевидно, созданные в кристалле MgF_2 электронным облучением при $T > 250\text{ K}$ дырочные центры не разрушаются до 680 K . Сечение захвата подвижного F -центра, F_2 -центра, вакансии стабильным дырочным центром в MgF_2 много меньше сечения их взаимного захвата. Поэтому при нагревании или фотовозбуждении имеет место преимущественно взаимное преобразование F - и $F_{\text{агр.}}$ -центров без потерь их суммы ($F_1 + 2F_2 + \dots$). При нагревании выше 680 K , очевидно, происходит разрушение дырочных центров с освобождением входящих в их состав H -центров (или эквивалентных ему центров), последующая рекомбинация которых с электронными «залечивает» решетку. Таким образом, существование в кристалле MgF_2 *трех ступеней отжига при $T > 60\text{ K}$, $T > 160\text{ K}$ и $T > 680\text{ K}$ соответствует разрушению при нагревании трех типов дырочных центров*.

Структура стабильных дырочных центров, образующихся при температурах облучения $T > 80\text{ K}$, не установлена, непонятна и причина низкой эффективности их взаимодействия с подвижными электронными центрами. Возможно, эти центры в MgF_2 накапливаются в виде молекул фтора (F_2) в междоузлиях. Размеры молекулы фтора малы, решетка рутила рыхлая, поэтому, мала ее деформация этой молекулой и, соответственно, сечение взаимодействия с другими центрами.

В главе 5 обсуждаются закономерности взаимодействия генерируемых радиацией первичных дефектов (ЭВ и F, H -пар) с накопленными центрами окраски в кристаллах MgF_2 . Анализ основан на исследованиях процессов установления равновесия между F - и F_2 -центрами, динамики радиационностимулированных (РС) преобразований F_2 -центров и их люминесценции при облучении электронами с энергией 1.2 МэВ потоками $6.24 \cdot 10^{11}\text{ эл.}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ или НЭП с энергией за импульс $E < 0.4\text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ при температурах $12.5\text{--}500\text{ K}$.

В соответствии со статистическими вероятностями образования F - и F_2 -центров, соотношение их концентраций в поле радиации равно $n_{F_2} = K n_F^2$. Константа равновесия $K = k_1/k_2$ (k_1 и k_2 - константы скоростей реакций преоб-

разований $F \leftrightarrow F_2$) зависит от температуры кристалла и интенсивности радиации $K(J, T) = K_0(J) \exp(-E/kT)$. Поэтому облучение MgF_2 с измененным для данных J и T соотношением n_{F_2}/n_F приводит к установлению равновесия, которое сопровождается преобразованием дефектов. При изучении $F_2 \rightarrow F$ реакций стационарными методами сверхравновесные F_2 -центры наводились ФС воздействиями (гл. 4), после этого кристалл облучался электронами при $T = 12.5-500\text{ K}$. При изучении $F \rightarrow F_2$ реакций, после облучения при комнатной температуре, кристалл облучался при $300-500\text{ K}$. Основные результаты стационарных исследований заключаются в следующем.

При $T > 300\text{ K}$ равновесие в результате $F_2 \leftrightarrow F$ реакций устанавливалось при флюенсе электронов на ~ 2 порядка меньшем того, которым был предварительно облучен образец.

Конечные результаты разрушения сверхравновесных F_2 -центров C_{2h} и C_1 симметрии идентичны - при всех температурах из обоих типов дефектов восстанавливается исходная концентрация F -центров.

Для $F_2(C_{2h})$ -центров постоянная $k_2 = k_{20} \exp(-E_2/kT)$ не зависит от температуры в области $80-180\text{ K}$ и растет с ее повышением при $T > 180\text{ K}$ с энергией активации $E_2 = 0.12\text{ эВ}$. Энергия активации разрушения F - и образования F_2 -центров, определенная из зависимости $k_1(T)$, равна 0.37 эВ . Энергетические затраты на разрушение F_2 -центра при 300 K равны энергетическим затратам на генерацию F, H -пары (100 эВ/центр), то есть, при $T > 300\text{ K}$ основная доля созданных F - и H -центров разделяется в пространстве.

Динамическое равновесие между F - и F_2 -центрами определяется двумя основными совокупностями процессов с участием генерируемых облучением пар френкелевских дефектов - $(F, H)_p$, которые полностью описывают равновесие между F - и F_2 -центрами при всех температурах:

1. Разрушение F_2 -центров: $(F, H)_p + F_2 \rightarrow F_p + H_p + F_2 \rightarrow F_p + (H_p + F_2) \rightarrow F + F$,
2. Образование F_2 -центров: $(F, H)_p + F + F \rightarrow F_p + H_p + F + F \rightarrow (F_p + F) + (H_p + F) \rightarrow F_2$.

В MgF_2 разрушение центров окраски в поле радиации не приводит к созданию стабильных заряженных центров (F^+ , F^- , F_2^+ , F_2^- и др.) при всех исследованных температурах. Основной и единственный результат этого процесса - $F_2 \leftrightarrow F$ и $F_2 \rightarrow F_2$ преобразования без потерь суммарного количества накопленных предварительным облучением вакансий, входящих в состав центров.

Показано, процессы РС и ФС $F \rightarrow F_2$ преобразований схожи. Поэтому при электронном воздействии коагуляция, очевидно, происходит также в результате возбуждения F -центров при захвате подвижных ЭВ. Это объясняет высокую вероятность создания F_2 -центров при низких температурах по сравнению со статистической. Время создания и локализации ЭВ в ионных кристаллах $\sim 10^{-12}$ с. Длительность электронного импульса около $5 \cdot 10^{-9}$ с. Поэтому даже в процессе воздействия импульса НЭП и при низких температурах может состояться большое количество актов возбуждения F -центра, и он может оказаться в зоне взаимодействия с другим F -центром.

Кроме $F_2 \leftrightarrow F$, в MgF_2 обнаружены $F_2 \leftrightarrow F_2$ преобразования, влияющие на соотношение концентраций накапливаемых при облучении F_2 -центров. Стимулирует эти преобразования их взаимодействие с ЭВ, захват которых приводит к возбуждению центра и его переориентации. Эти процессы становятся заметны в стационарных исследованиях при низких температурах, когда генерация F, H -пар не эффективна и выход реакции 1 мал.

Из спектров поглощения, измеренных через 5 мкс после окончания воздействия НЭП при 300 К, в кристаллах с

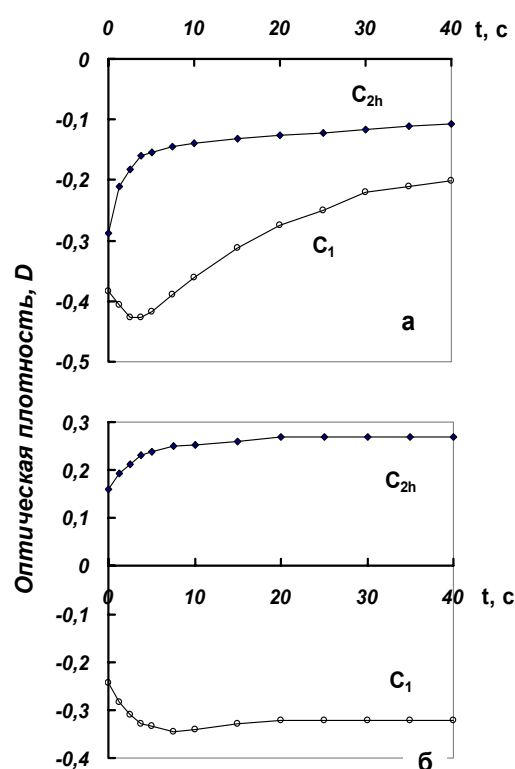


Рис.4. Кинетика изменения поглощения F_2 -центров при 300 К после облучения при 80 К (а) и при 80 К после облучения при 300 К (б).

равновесным соотношением центров установлено, что разрушаются $F_2(C_1)$ - и $F_2(C_{2h})$ -центры и создаются $F_2(D_{2h})$ - и центры, ответственные за полосу 4.1 эВ. Других типов дефектов в спектральном диапазоне 1.55-4.1 эВ не обнаружено. В диапазоне 10^{-6} - 10^{-2} с изменений поглощения в полосах F_2 -центров нет. После 10^{-2} с в кинетике явно заметны $F_2(C_1) \rightarrow F_2(C_{2h})$ преобразования. При $T > 10$ с, разрушенные центры обоих типов восстанавливаются. Подобные процессы при $T > 300$ К происходят в кристаллах со *сверхравновесными* F - или F_2 -центрами (рис. 4).

При низких температурах в MgF_2 с неравновесным соотношением $F_2(C_1)$ - и $F_2(C_{2h})$ -центров есть только преобразова-

ния между ними, заканчивающиеся установлением равновесия.

В облученном при 300 K кристалле, после воздействия одиночного электронного импульса при $T > 450\text{ K}$ на заключительных стадиях кинетики в минутном временном диапазоне происходит не только восстановление разрушенных F_2 -центров, но и их создание выше накопленного уровня. Это является свидетельством того, что эти стадии содержат реакцию $F + F \rightarrow F_2$. В кинетике разрушения сверхравновесных F_2 -центров, созданных фототермическими преобразованиями, после воздействия импульса НЭП при $T > 300\text{ K}$ преобладают быстрые реакции $H_p + F_2 \rightarrow F$.

Основные заключения о процессах преобразования дефектов в кристаллах MgF_2 в поле радиации следующие.

При $T < 180\text{ K}$ низка эффективность генерации F, H -пар и преобразования осуществляются преимущественно в результате взаимодействия центров с ЭВ. Это приводит к агрегатизации F -центров (с низкой эффективностью) и $F_2 \leftrightarrow F_2$ превращениям, кинетические кривые описывают процессы установления равновесия между F_2 -центрами.

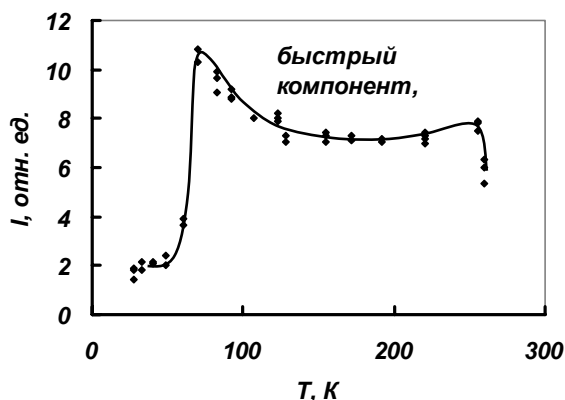


Рис. 5. - температурная зависимость интенсивности ИКЛ быстрого компонента свечения $F_2(C_1)$ -центров.

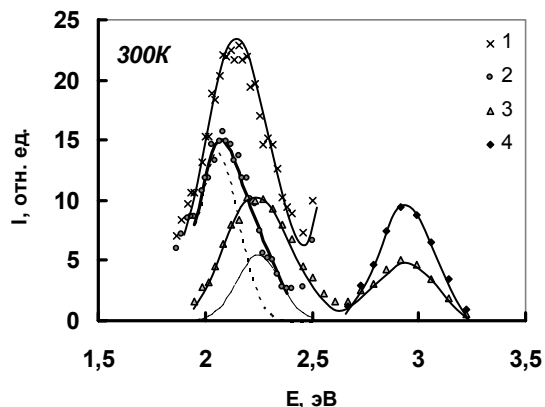


Рис. 6. Спектры ИКЛ MgF_2 при 300 K. 1, 4 – амплитудные; 2 – наносекундный компонент; 3 – измерен через 100 нс ($T \rightarrow S_0$ переход). Спектр 4 уменьшен в 60 раз.

При $T > 250\text{ K}$ в кинетику разрушения и образования F_2 -центров значительный вклад вносят процессы $F_2 \leftrightarrow F$ превращений по реакциям 1, 2, так как эффективности генерации и пространственного разделения, а также подвижность F - и H -центров велики. Поэтому при 300 K в кинетике видны все стадии преобразований $F_2(C_1)$ - и $F_2(C_{2h})$ -центров: разрушение ($F_2 \rightarrow F$), взаимное преобразование ($F_2 \leftrightarrow F_2$), восстановление ($F \rightarrow F_2$). Переориентация F_2 -центров происходит в результате их возбуждения.

$F_2 \rightarrow F$ преобразования по реакции 1 – процессы, сравнимые с длительностью электронного импульса. $F \rightarrow F_2$ преобразования по реакции 2 – медленные процессы, ответственные за конечные стадии кинетики в минутном временном диапазоне при $T > 300\text{ K}$. В $F_2 \leftrightarrow F_2$ преобразованиях присутствуют быстрые ($t < 0.3\text{ мкс}$) и медленные (в диапазоне 10^{-3} – 10^2 с) стадии.

Отметим, что при исследовании динамики преобразования дефектов ($F_2 \leftrightarrow F$ и $F_2 \leftrightarrow F_2$) не обнаружено образования заряженных долгоживущих F_2^+ , F_2^- -центров (кроме короткоживущих F^- -центров, предположительно).

Изучены температурные зависимости ИКЛ $F_2(C_{2h})$ - и $F_2(C_l)$ -центров в кристаллах MgF_2 при 30-300 K (рис. 5, 6). При низких температурах полосы люминесценции этих центров содержат только наносекундные компоненты затухания. Выделены две полосы свечения $F_2(C_l)$ -центров с максимумами при 2.1 эВ и 2.25 эВ. Установлено, в MgF_2 при воздействии НЭП возбуждение люминесценции F_2 -центров происходит с участием ЭВ и H -центров.

ЭВ участвуют в возбуждении свечения F_2 -центров при всех температурах из диапазона 30-300 K. Обнаружено, при $T > 150\text{ K}$ $F_2(C_{2h})$ - и $F_2(C_l)$ -центры возбуждаются при захвате ЭВ в триплетное состояние. Положение максимумов излучательных триплет-синглетных ($T \rightarrow S_0$) переходов для $F_2(C_{2h})$ - и $F_2(C_l)$ -центров приходится на 2.95 эВ и 2.25 эВ, соответственно, а τ при 300 K равны 1.0 мкс и 0.5 мкс. Вычисленные из зависимостей $\tau(T)$ значения энергий активации (E_a) соответствуют энергетическому зазору между триплетным T и возбужденным синглетным S_l уровнями для $F_2(C_l)$ - и $F_2(C_{2h})$ -центров и равны 0.087 эВ и 0.11 эВ, соответственно.

Эффективность возбуждения синглетной люминесценции при низких температурах определяется пробегом до автолокализации (локализации) ЭВ (рис. 5), а при высоких - термической устойчивостью центров. H -центры участвуют в возбуждении только наносекундных ($S_l \rightarrow S_0$ переходы) составляющих люминесценции при $T > 180\text{ K}$. Существование такого механизма следует из того факта, что приращение интенсивностей свечения $F_2(C_l)$ - и $F_2(C_{2h})$ -центров (ΔI) в области 160-300 K совпадает с температурной зависимостью эффективности их разрушения по реакции 1.

Анализ показывает, образование F_2 -центров в синглетном или триплетном состояниях в MgF_2 происходит, по-видимому, в результате последовательного захвата центрами зонных дырок и электронов. Однако объяснить существование этого процесса в MgF_2 можно только в том случае, если предполо-

жить, что длительной локализации электронов или (и) дырок на электронных нейтральных центрах окраски в кристаллах фторида магния не происходит.

В главе 6 представлены результаты исследований процессов взаимодействия первичных радиационных дефектов с примесными дефектами в смешанных ионных кристаллах.

В $KCl:I$ ранее были обнаружены четыре основные полосы свечения локализованных примесями экситонов (ЛЭ): 5.88 эВ - люминесценция одногалогенных экситонов примеси I ; 4.64 эВ – свечение локализованных димерами йода экситонов ($I_2^-e^-$); 2.64 эВ – предположительно свечение гетероядерных ($ClIe^-$) экситонов (ГЭ) и 3.4 эВ, природа которой не ясна. Нами обнаружены ЛЭ с ядром, расположенным рядом с димерами йода. Спектр ИКЛ кристалла $KCl:I$ (1.2 М% I) при 27 К и его эволюция со временем показаны на рис 7. Кроме известных, 4.64 эВ, 3.4 эВ, 2.64 эВ, выявлена полоса 3.8 эВ, кинетика затухания свечения которой в микросекундном диапазоне описывается двумя экспонентами с $\tau_1 = 1$ мкс и $\tau_2 = 8$ мкс и соотношением интенсивностей $I_{01}/I_{02} \approx 5:1$. При $T > 170$ К происходит тушение люминесценции с энергией активации 0.06 эВ. Кинетика затухания свечения полосы 3.4 эВ при 27 К описывается тремя экспонентами с $\tau_1 < 20$ нс, $\tau_2 = 20$ мкс, $\tau_3 = 100-130$ мкс.

Обнаружен квадратичный характер зависимости светосумм люминесценции полос 3.8 эВ и 3.4 эВ от концентрации примеси йода - $S_{3.8} \sim n_I^2$ и $S_{3.4} \sim n_I^2$. То есть, эти полосы обусловлены излучательным распадом экситонов, локализованных димерами йода ($I_2^-e^-$), концентрация которых связана с концентрацией мономеров йода соотношением $n_D \sim n_I^2$. Так как в $KCl:I$ излучательным переходам ЛЭ с ядром димеров ($I_2^-e^-$) соответствует полоса 4.64 эВ, то полосы 3.4 эВ и 3.8 эВ соответствуют околопримесным конфигурациям возмущенных димерами йода ЛЭ ($ClI_2^-e^-$). Это подтверждается также совпадением температуры начала тушения свечения полосы 3.8 эВ и температуры реориентации V_k -центров в чистых кристаллах KCl (173 К). Нами показано, что околопримесную конфигурацию имеют также экситоны, связанные с димерами примеси, ответственные за полосу излучения 3.6 эВ в $KCl:Br$.

Люминесценцию связанных с мономерами примеси ЛЭ в кристаллах $KBr:I$ (3.5 эВ), $KCl:I$ (2.64 эВ), $RbCl:I$ (2.46 эВ) отождествляют с гетероядерными экситонами. Нами такое свечение обнаружено в $KCl:Br$. В смешанных кристаллах поглощение ЛЭ (нами измерено в $KBr:I$) связывают либо с гете-

аргументы следующие.

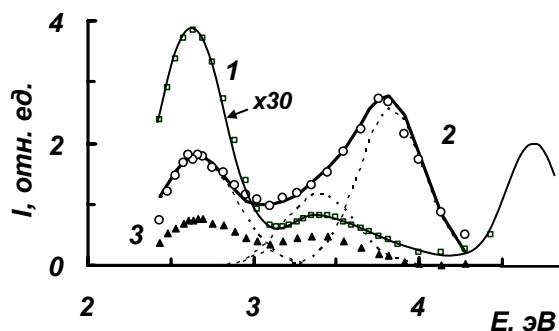


Рис. 7. Спектры ИКЛ КСl:I (1.2 М% I), измеренные при 27 К через 5 нс (1), 1 мкс (2) и 25 мкс (3) после воздействия НЭП.

В кристаллах $KCl:I$, $KBr:I$, $NaCl:I$, $RbCl:I$ максимумы полос поглощения дырочных компонентов ЛЭ близки к таковым в собственных АЛЭ (табл. 2). Существует подобие свойств ЛЭ в исследованных системах со свойствами ЛЭ в ЩГК с легкими катионными гомологическими примесями, которые могут иметь только околопримесную конфигурацию. Люминесценции ОЭ в $KCl:Na$ соответствуют две полосы с

близкими спектрами с быстрой - σ (S_I-S_0 переход) и медленной - π_a ($T-S_0$ переход) кинетиками затухания. Каскадное возбуждение приводит к разрушению π_a -излучения и σ -вспышке. В $KCl:I$ люминесценция локализованных мономерами примеси экситонов (2.64 эВ) также состоит из быстрого (с $\tau < 10$ нс), и медленного ($\tau = 130$ мкс при $T < 80$ К) компонентов с близкими спектрами. Нами показано, при лазерном разрушении π -состояния, как в $KCl:Na$, происходит оптическая $T \rightarrow S_I$ конверсия и возникает вспышка свечения с $\tau < 10$ нс. Поэтому можно приписать быстрый компонент затухания свечения полосы 2.64 эВ в $KCl:I$ синглетному S_I-S_0 - переходу ЛЭ.

Таблица 2.

Спектральное положение полос поглощения дырочных центров и АЛЭ в ЩГК, эВ.

[illegible]

Аргументами в пользу околопримесной конфигурации излучательного состояния ЛЭ, связанных с мономерами примеси, являются результаты проведенных нами исследований рекомбинационной ($e^- + V_k$) люминесценции в $KCl:I$. После облучения $KCl:I$ электронами при 80 K производился изохронный отжиг накопленных дефектов (5 минут) при температурах из диапазона 80-200 K. Рекомбинационное ($e^- + V_k$)-свечение экситонов возбуждалось при 80 K путем ионизации F -центров излучением второй гармоники Nd лазера с длительностью импульса 15 нс и энергией за импульс 0.012 Дж.

На рис. 8 показаны зависимости интенсивности вспышки ($e^- + V_k$)-люминесценции мономеров ($I_{2.64}$) и димеров ($I_{4.64}$) примеси йода от температуры отжига. Изменение $I_{4.64}$ при отжиге коррелирует с изменением количества F -центров (источник электронов) (рис. 9). Наносекундная и микросекундная составляющие $I_{2.64}$ также до 170 K коррелируют с изменением концентрации собственных $(Cl_2^-)V_k$ - и F -центров. При $T > 170 K$ уменьшение $I_{2.64}$ соответствует изменению концентрации $(Cl_2^-)V_k$ -центров, но не $(ClI) V_k$ -центров. То есть полоса 2.64 эВ появляется в результате рекомбинации электронов с $(Cl_2^-)V_k$ -центрами локализованными вблизи мономеров примеси. Отсюда следует, что в $KCl:I$ и поглощение и люминесценция экситонов локализованных мономерами примеси происходит в околопримесной конфигурации ядра без его переориентации.

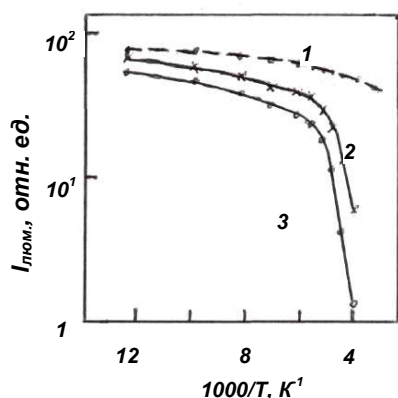


Рис. 8. Зависимости интенсивности вспышек ($e^- + V_k$) люминесценции в $KCl:I$ при 80 K от температуры отжига. 1 - $I_{4.64}$, $\tau=120$ нс. 2 - $I_{2.64}$, $\tau<3$ нс. 3 - $I_{2.64}$, $\tau=130$ мкс.

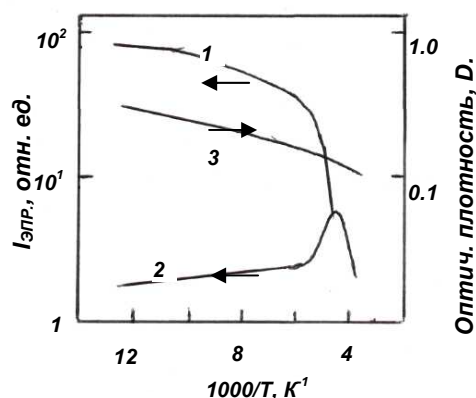


Рис. 9. Зависимости интенсивности ЭПР сигнала Cl_2^- (1)-, (ClI) (2)-центров (Голдберг) и оптической плотности в максимуме F -полосы (3) при 80 K от температуры отжига в $KCl:I$.

Таким образом, в смешанных ЩГК локализованные мономерами тяжелой анионной гомологической примеси экситоны, как и ЛЭ в ЩГК с легкими ка-

тионными примесями, имеют не гетероядерную, а околопримесную ($X_2^- + e^-$)Y конфигурацию ядра и подобное АЛЭ электронное строение.

Образованию ЛЭ предшествует миграция созданных в объеме кристалла ЭВ. Их попадание в область взаимодействия с нейтральным дефектом происходит, по-видимому, в результате случайных блужданий, но сам процесс избирательной локализации не ясен. Нами сделан анализ причин вызывающих создание двухузельных ЛЭ в ЦГК, содержащих гомологические примеси. В основу положена идея о том, что причины избирательной локализации заложены в характере деформации решетки вокруг примеси.

Известно, для образования в ЦГК собственных двухгалоидных автолокализованных состояний (X_2^- , $X_2^- + e^-$) необходимо смещение галоидов из соседних узлов в направлении друг к другу. Существование в кристалле заведомо сближенных пар анионов может быть причиной высокой эффективности создания примесных V_K -центров и экситонов. Из результатов представленных на

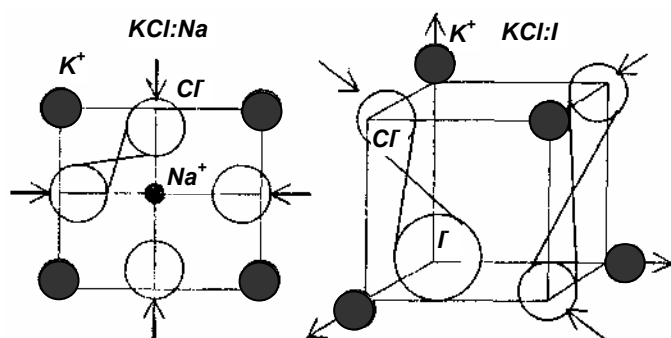


Рис. 10. Релаксация решетки кристалла в области ионов примеси. $KCl:Na$ - построена по литературным данным. $KCl:I$ - рассчитана.

рис. 10 видно, что в ЦГК рядом с легкими катионными примесями сближенные пары возможны. В кристаллах с примесями тяжелых катионов таких пар нет.

Аналогичная ситуация имеет место в кристаллах с анионными гомологическими примесями. В случае димеров тяжелой анионной гомологической примеси это

очевидно - готовое ядро со сближенными парами. Нами сделана оценка характера смещения ионов в окрестности одиночных тяжелой и легкой анионных гомологических примесей в кристаллах $KCl:I$ и $KI:Cl$. Для этого были рассчитаны методом молекулярной динамики по Вайниарду равновесные положения ионов вокруг примесей. Силы, действующие на ион, определялись из парного потенциала взаимодействия

$$\phi_{ik}(r) = \varphi_{ik}(r) \pm \frac{(ze)^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{r_{ik}}.$$

Характер релаксации ионов вокруг тяжелой анионной гомологической примеси подобен релаксации анионов вокруг легкой катионной примеси (рис. 10) - образуются сближенные пары анионов, которые соответствуют

конфигурациям гетероядерных и околопримесных V_K -центров. Это, по-видимому, является основной причиной создания в области возмущенной такими примесями гетероядерных и околопримесных V_K -центров и ЛЭ. В ЩГК с легкими анионными и тяжелыми катионными примесями смещение ионов в области возмущенной примесями носит противоположный характер, поэтому в них не обнаруживаются двухгалоидные ЛЭ.

Изучена эффективность каналов распада ОЭ методом каскадного (последовательного электронного и лазерного) возбуждения. В кристалле $KBr:I$ разрушение лазерным импульсом собственного АЛЭ сопровождается вспышкой σ -люминесценции и созданием F, H -пар с эффективностью $T \rightarrow F$ преобразования при 12.5 K , равной полученной в чистых KBr , $\eta_{T \rightarrow F} = 0.5-0.6$, и не приводит к вспышкам люминесценции ЛЭ. Лазерное возбуждение ОЭ приводит к их разрушению, но не сопровождается образованием F -центров или собственных АЛЭ. Основным результатом возбуждения ОЭ при 12.5 K в кристаллах $KCl:I$, $KBr:I$, $NaCl:Br$ является разрушение спектров поглощения и люминесценции ОЭ и возникновение вспышки свечения димеров и быстрых компонентов свечения мономеров примеси. Для «мономер-димер» ($M-D$) преобразования этот процесс соответствует передаче энергии между разделенными в пространстве центрами свечения. Отметим, что η_{M-D} много больше $\eta_{M \rightarrow M}$, например, в $KBr:I(0.11M\%)$ при 12.5 K $\eta_{M-D} = 0.75$.

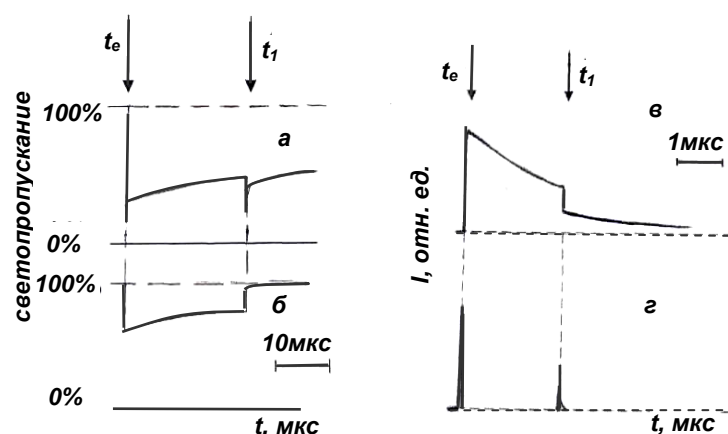


Рис. 11. Осциллограммы изменения светопропускания (а, б) и люминесценции (в, г) при последовательном электронном (t_e) и лазерном (t_l) воздействии на кристалл $KBr:I$ при 12.5 K . а – $E = 2.0\text{ эВ}$ (F -центры). б – $E = 1.65\text{ эВ}$ (АЛЭ). в – $E = 3.5\text{ эВ}$ (ОЭ). г – $E = 4.3\text{ эВ}$.

С понижением температуры при лазерном возбуждении ОЭ η_{M-D} растет и около 40 K достигает насыщения. Эта зависимость в диапазоне $20-200\text{ K}$ подобна зависимости $I(T)$ свечения димеров в $KBr:I$ при возбуждении в экситонных полосах поглощения и описывается законом $I \sim T^{-1/2}$, характерным

для диффузии свободных экситонов при рассеянии на акустических фононах. Зависимости η_{M-D} от концентрации примеси в $NaCl:Br$, $KBr:I$ и $KCl:I$ коррелируют с данными о пробегах до автолокализации ЭВ в этих кристаллах.

На основе этих фактов можно предположить, что конечный результат оптического разрушения ОЭ, как и собственного АЛЭ - создание исходного состояния для образования первичных дефектов. Однако, в случае ОЭ, канал превращения экситона в F,H -пару не эффективен и становится преобладающим новый – создание подвижного ЭВ, диффузия которого обеспечивает возбуждение димеров примеси в исследованных кристаллах. Однако, такой механизм передачи энергии требует дополнительных обоснований.

Нами установлено, что тяжелая анионная гомологическая примесь оказывает влияние на процессы аннигиляции F,H -пар, созданных в удаленных от примеси областях кристалла. Кинетика релаксации F -центров особо чистых кристаллов KBr (из Тарту) при 12.5 K описывается суммой экспонент

$$D(t) = D_{max} \{0.3 \exp(-t/\tau_1) + 0.6 \exp(-t/\tau_2) + 0.1 \exp(-t/\tau_3)\},$$

где $\tau_1 = 0.5$ мкс, $\tau_2 = 20$ мкс, $\tau_3 > 70$ мкс. В кинетике релаксации поглощения F -центров в $KBr:I$ существенно уменьшается амплитуда D_{max} компонента с $\tau_1 = 0.5$ мкс, а также незначительно изменяется τ_3 .

Нами доказано также, что созданные при облучении НЭП H -центры в кристаллах $KCl:I$, $KCl:Br$, $KBr:I$, $NaCl:Br$ с содержанием примесей 0.2-0.4М% могут захватываться тяжелыми анионными гомологическими примесями. Наличие примеси I в кристалле $KCl:I$ приводит к смещению максимума поглощения X_2^- -центров с 3.5 эВ в KCl на 3.6 эВ в $KCl:I$, обусловленное появлением дополнительной полосы поглощения, которую удалось выделить после термического разрушения H_A -центров при нагреве до 140 K (рис. 12). В области 3.2-4.2 эВ остается одна узкая полоса поглощения гауссовой формы с полушириной 0.38 эВ и максимумом при 3.62 эВ. Одновременно с ростом полосы 3.62 эВ происходит частичное разрушение F -центров, уменьшение поглощения в области 4.7 эВ и рост полос поглощения V_2^- , V_3^- -центров (5.4 эВ). Дальнейший нагрев кристалла приводит к разрушению полосы 3.62 эВ, сопровождающийся уменьшением концентрации F -центров и небольшим увеличением поглощения при 5.4 эВ. Таким же способом выделены новые полосы поглощения в кристаллах $KCl:Br$, $KBr:I$, $NaCl:Br$ (табл.3).

Мы полагаем, что полосы 3.62 эВ в $KCl:I$, 3.08 эВ в $KBr:I$ и, по-видимому, 3.62 эВ в $KCl:Br$ и 3.9 эВ в $NaCl:Br$ обусловлены H -центрами, локализованными около тяжёлой анионной гомологической примеси. По аналогии с око-локатионными H_A -центрами они названы нами H_B -центрами.

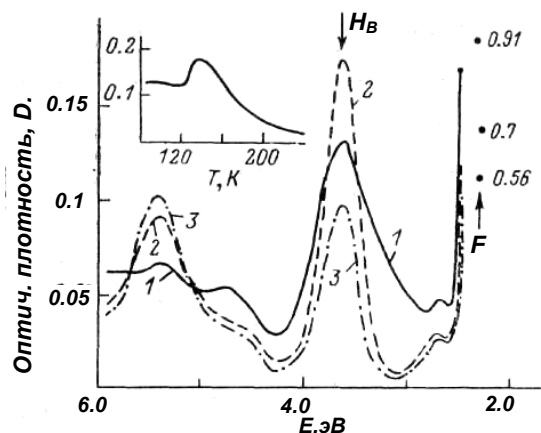


Рис. 12. Спектры поглощения $KCl:I$ при 80 K. 1- после облучения электронами при 80 K. 2 - после нагрева до 140 K. 3 - после нагрева до 170 K. На вставке – температурная зависимость изменения поглощения в максимуме полосы H_B -центра.

Приведём основные доводы в пользу этого предположения. Спектральное положение полос поглощения обнаруженных центров свидетельствует об их принадлежности семейству X_2^- центров, но их параметры не совпадают с таковыми для известных примесных центров окраски в этих кристаллах. Энергия активации разрушения H_B -центров в $KCl:I$, $KCl:Br$ и $KBr:I$ близка к энергии активации миграции H -центров. H_B -центры при термическом и оптическом возбуждении преобразуются в сложные дырочные центры и частично разрушают F -центры. Поведение H_B -центров схоже с поведением H_A -центров, например, существует прямая реакция термо- или фотостимулированного преобразования $H_A \rightarrow H_B$. Есть конкуренция между катионными и анионными примесями относительно захвата ими H -центров. Как и H_A -центры, H_B -центры имеют большую термическую устойчивость и меньшую полуширину полосы поглощения по сравнению с H -центрами.

Таблица 3.

Значение параметров H_B -полос поглощения в ЦГК.

Параметры	$KCl:I$	$KCl:Br$	$KBr:I$	$NaCl:Br$
E_{max} , эВ	3.63	3.62	3.08	3.9
E_H , эВ	0.38	~0.55	0.36	~0.6
T_p , K	140	~100	110	~210
E_a , эВ	0.075	0.075	0.13	

E_{max} , E_H - положение максимума H_B -полосы и её ширина на полувысоте, T_p - температура начала разрушения, E_a - энергия активации процесса термического разрушения.

Совокупность приведённых фактов даёт достаточно оснований для отнесения обнаруженного нами центра в исследованных кристаллах к H -центру, локализованному тяжёлой анионной гомологической примесью. Поэтому изменение устойчивости и эффективности выживания F -центров в этих систе-

мах, изменение соотношения эффективностей накопления V_2 -, V_4 -, V_3 -центров и другие эффекты могут быть объяснены существованием промежуточных реакций захвата H -центров этими примесями.

Глава 7 посвящена обсуждению результатов исследований радиационных эффектов в минералах кальцита, полевых шпатов и топаза при импульсном электронном возбуждении. Интерес к исследованию минералов обусловлен тем, что в них записана информация о процессах в земной коре, при которых они формировались. Высокоинформативный метод извлечения этой информации - импульсный катодолюминесцентный (ИКЛ-метод), который находится в стадии становления. В ИКЛ измеряются амплитудные значения интенсивности ($I_{\text{макс}}$), поэтому можно обнаруживать небольшие концентрации (n) центров, если они имеют короткие времена затухания свечения τ , так как $n \sim I_{\text{макс}} \tau$, а также эффективно разделять полосы по значениям τ . Применение НЭП дает возможность использовать различные плотностные эффекты.

ИКЛ полевых шпатов (ПШ). В миллисекундном временном диапазоне в спектрах ИКЛ альбита и микроклина при 300 K преобладают полосы свечения ионов Fe^{3+} (1.69 эВ) и Mn^{2+} (2.2 эВ) с зависящим от типа ПШ и месторождения соотношением интенсивностей и экспоненциальными законами затухания с $\tau_{1.69} = 1.4\text{-}2.5$ мс и $\tau_{2.2} = 45\text{-}8.5$ мс. В некоторых микроклинах есть компонент с $\tau > 100$ мс (рис. 13, кривая 4). Спектральное положение полосы 2.2 эВ слабо зависит от типа ПШ. Это связано с тем, что в минералах альбита ($Na[AlSi_3O_8]$) и микроклина ($K[AlSi_3O_8]$) ион Mn^{2+} замещает катионы основы и в обоих минералах его ближайшее окружение одинаково. Однако, τ затухания свечения Mn^{2+} зависит от типа минерала и его происхождения из-за локальных возмущений центров дефектами, вид и количество которых определяется условиями формирования минерала и которые изменяют энергетический зазор между метастабильным и излучательным состояниями центра.

В отличие от марганцевой, положение максимума полосы Fe^{3+} (1.67-1.7 эВ) в спектрах ИКЛ ПШ зависит от его происхождения. Это связано с изменением соотношения фаз альбита и микроклина, ионы железа в которых явно отличаются локальным окружением, так как расположены в кислородных тетраэдрах. Причины изменения τ свечения иона Fe^{3+} в минералах различного происхождения, очевидно, аналогичны таковым для Mn^{2+} .

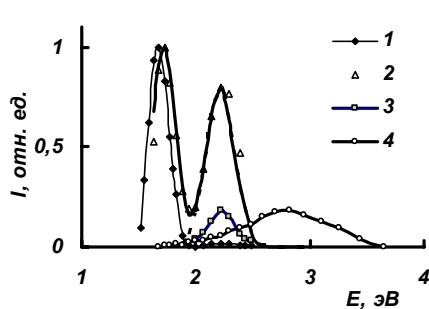


Рис.13. Спектры ИКЛ альбита (1) и микроклина (2,4), измеренные при 300 K через 1 мс (1,2) и через 50 мс (4) после окончания действия электронного импульса. 3 – спектр альбита в области 2-2.5 эВ, увеличенный в 10 раз.

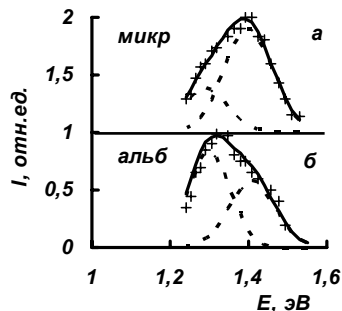


Рис. 14. Спектры ИКЛ микроклина (а) и альбита (б), измеренные через 2 мкс после окончания действия электронного импульса при 300 K

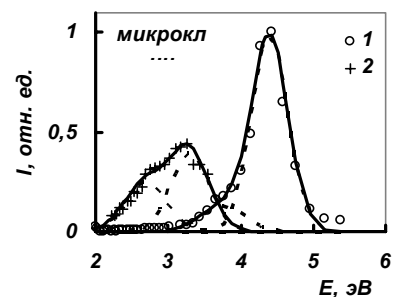


Рис. 15. Спектры ИКЛ микроклина: амплитудный (1) и измеренный через 1 мкс после окончания воздействия электронного импульса (2) при 300 K.

В микросекундном диапазоне в ПШ преобладает свечение в ближней ИК и «синей» областях спектра (рис. 14, 15). ИК-спектры состоят из полос 1.3 эВ и 1.4 эВ с индивидуальным соотношением интенсивностей для каждого минерала и экспоненциальным законом затухания с $\tau = 8.5-12$ мкс. Полосы, по-видимому, обусловлены примесью, находящейся в разных фазах минерала. Спектры «синей» ИКЛ - совокупность полос, с преобладанием 3.18 эВ и 2.7 эВ и τ в пределах 0.5-8 мкс для разных участков спектра, за которую ответственны центры типа O_{Si}^* и O_{Al}^* .

В амплитудных спектрах ИКЛ альбита, микроклина и амазонита (разновидность микроклина) в УФ-области обнаружены три полосы: 3.75 эВ, 4.35 эВ, 5.39 эВ. Соотношение интенсивностей $I_{\max}$ полос зависит от типа минерала и температуры образца. При 300 K в альбите преобладает полоса 3.75 эВ с $\tau = 50$ нс, а при 28 K - 5.39 эВ с двухкомпонентной кинетикой затухания свечения с $\tau_1 = 80$ нс и $\tau_2 = 890$ нс. В микроклине и амазоните при всех температурах доминирует полоса 4.35 эВ, в которой при 300 K преобладает компонент с $\tau = 350$ нс, а при низких температурах с $\tau < 20$ нс. Преобладание полосы 4.35 эВ в микроклине и амазоните с фазой $K[AlSi_3O_8]$, полос 5.39 эВ и 3.75 эВ в альбитах с фазой $Na[AlSi_3O_8]$ позволяет связать эти полосы с собственным свечением разных фаз (возможно околопримесным). Полосы 5.39 эВ и 3.75 эВ в альбите принадлежат, очевидно, разным центрам. Возможно, при $T < 160$ K с участием созданных радиацией ЭВ образуются центры, ответственные за полосу 5.39 эВ, а при $T > 160$ K происходит образование более стабильного центра, ответственного за полосу 3.75 эВ.

Кальцит. В исландском шпате в спектрах наводимого импульсом НЭП поглощения преобладают полосы 4.28 эВ и 3.54 эВ с одинаковой кинетикой релаксации при 300 К, которая в пределах $t = 0.6-50$ мкс описывается функцией $D(t) \sim t^{-0.35}$. За эти полосы, вероятнее всего, ответственны пары комплементарных дефектов. Об этом свидетельствует одинаковый закон релаксации - следствие существования процесса аннигиляции пар и одинаковые температурные зависимости эффективности создания, накопления и отжига обеих полос. Эффективность генерации центров, ответственных за эти полосы на интервале 70-300 К постоянна. Эффективность их выживания (к 3 минутам) высока только за пределами диапазона 130-220 К, а в области 30-200 К коррелирует с отжигом центров, наведенных длительным облучением при низких температурах. Температурная зависимость эффективности выживания подобна эффективности накопления центров окраски в ионных кристаллах и может быть объяснена процессами пространственного разделения и стабилизации подвижного компонента созданной пары. Анализ показывает, что в кристаллах исландского шпата, вероятно, за полосы 4.28 эВ и 3.54 эВ ответ-

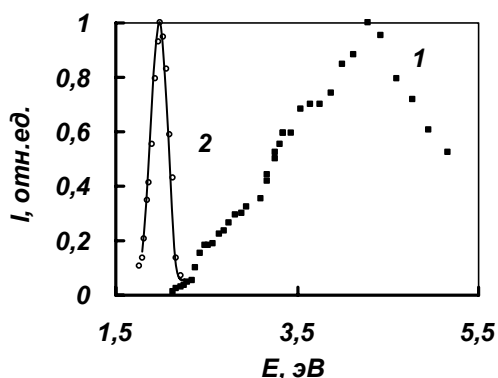


Рис. 16. Спектры ИКЛ исландского шпата, измеренные при 300 К через 10 нс (1) и 0,2 мс (2) после воздействия импульса НЭП.

видимо, основная доля этого типа свечения кальцитов обусловлена люминесценцией центров собственного происхождения, возмущенных примесями, а CO_3^{2-} - наиболее вероятная группа, участвующая в образовании этих центров (CO_2^- , CO_3^- , CO_3^{3-} , ...).

Кинетика затухания свечения ионов Mn^{2+} при 300 К описывается экспоненциальным законом с индивидуальным для каждого образца значением в пределах $\tau = 25-70$ мс. Самое большое τ имеет исландский шпат – 70 мс; в не-

ответственны пары первичных комплементарных радиационных дефектов вида CO_3^- и Ca^+ , создающиеся в результате ионизации.

В спектрах ИКЛ кальцитов присутствует два типа свечения: с $\tau < 20$ нс в спектральной области 6.2 эВ-1.8 эВ и свечение ионов Mn^{2+} (2.0 эВ при 300 К) с $\tau = 25-70$ мс (рис. 16).

Вид спектра ИКЛ наносекундного компонента зависит от происхождения минерала, но содержит одинаковый в исследованных минералах (16 видов) набор полос. По-

которых образцах присутствуют более быстрые компоненты затухания. Существует корреляция между параметрами кинетики затухания марганцевой полосы и происхождением кальцита. Наиболее вероятный механизм изменения τ , по-видимому, аналогичен описанному выше для полевых шпатов.

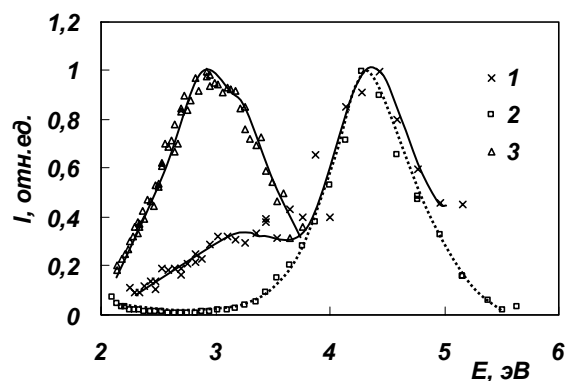


Рис. 16. Спектры ИКЛ голубого топаза, измеренные при 300 K через 10 нс (1), 10 мкс (2), 0,5 мс (3) после импульса НЭП. Интенсивность спектра 3 увеличена в ~ 100 раз.

поглощение с максимумом в области 3.75 эВ. Релаксация поглощения происходит в миллисекундном и минутном временных диапазонах. Ясно, что дефекты, ответственные за это поглощение, являются первичными и, возможно, собственного происхождения, так как эффективность их выживания мала, а спектры поглощения в разных типах топазов одинаковы.

Исследована ИКЛ голубого и желтого топазов. Установлено, при 300 K в амплитудных спектрах доминирует полоса 4.35 эВ (рис. 16) с наносекундным временем затухания. Через 10 мкс после воздействия импульса спектр представлен полосой 4.28 эВ, кинетика затухания которой описывается экспонен с $\tau \approx 60$ мкс. Высвеченные светосуммы обеих полос не зависят от температуры в диапазоне 28-300 K, но интенсивность I полосы 4.28 эВ уменьшается с понижением температуры, а τ увеличивается. Энергии активации, вычисленные из зависимостей $\tau(T)$ и $I(T)$ одинаковы и равны $\Delta E_2 = 0.003$ эВ. Интенсивность УФ свечения максимальна в бесцветных образцах. Этот факт, одинаковые температурные зависимости, обнаруженное нами существование нано- и микросекундного компонентов в кинетике затухания свечения со смещенными (на несколько мэВ) максимумами, позволяют приписать это свечение собственным центрам с разрешенным наносекундным (возможно,

Обнаружено, при 30 K максимум свечения иона Mn^{2+} смещается на 1.9 эВ. Анализ показал, что это смещение может быть обусловлено существованием двух типов Mn^{2+} -центра с разным локальным окружением и, соответственно, с разным соотношением интенсивностей излучения при 300 K и 30 K.

Топаз. Обнаружено, в голубом и желтом топазах за время действия импульса НЭП наводится слабое метастабильное и явно не элементарное по спектру

синглет-синглетным) и запрещенным микросекундным (возможно, триплет-синглетным) переходами.

Спектры свечения, измеренные в миллисекундном временном диапазоне, зависят от типа минерала (рис. 16, кривая 3). Затухание ИКЛ при 2.88 эВ в голубом топазе происходит с $\tau \approx 1,6$ мс, а в желтом топазе в области спектра 2.76-4.13 эВ кинетика описывается двумя составляющими с τ около 5.5 мс и 1.2 мс. Люминесценция в данной области спектра может быть обусловлена как собственными, так и примесными центрами, подобными кислородным центрам в ПШ и отражает особенности дефектного состава топаза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований установлены общие закономерности наименее изученных в ионных кристаллах фундаментальных физических процессов, обусловленных взаимодействием первичных радиационных дефектов между собой и с существующими в кристалле дефектами, в том числе в условиях фототермической стимуляции. Эти результаты существенно расширяют представления о процессах образования и эволюции первичных дефектов в материалах данного класса содержащих исходную дефектность, а также составляют реальную научную основу для их использования на практике: в качестве базы для метода импульсного катодолюминесцентного анализа искусственных и природных объектов; основы совершенствования диэлектрических материалов нашедших практическое применение в качестве детекторов в термолюминесцентных и термоэмиссионных дозиметрах, люминесцентных индикаторов излучения, сред для записи и хранения информации, активных сред для лазеров на центрах окраски и других областях.

Поэтому совокупность приведенных в диссертации результатов, обобщений и выводов, позволяют говорить о том, что работа представляет собой результат решения крупной научной задачи в области развития перспективного в радиационной физике направления, связанного с трансформацией полученных на основе изучения модельных кристаллов фундаментальных научных достижений на реальные объекты – диэлектрические материалы.

Кроме того, в работе получен ряд частных результатов фундаментального характера, существенно повышающих уровень понимания стимулированных

радиацией процессов в ионных соединениях, полезных для обоснования оптимального практического использования этого класса материалов.

В кристалле фторида магния обнаружены интересные особенности в процессах образования и накопления центров окраски. Эти особенности позволили изучить в «чистом виде» генерацию дефектов из «преддефектного состояния», обосновать новый механизм аннигиляции пар френкелевских дефектов, понять основные причины низкой радиационной стойкости ионных кристаллов и способы управления ею, детально изучить механизмы преобразования центров окраски в термических, световых и радиационных полях.

Установлены конфигурация, причины образования триплетных двухгалоидных экситонов, локализованных в области кристалла, возмущенной изovalентными примесями в смешанных ШГК. Установлены эффективности излучательных и безызлучательных каналов их распада. Обнаружена возможность захвата *H*-центров анионными гомологическими примесями. Эти результаты имеют важное значение для понимания причин и последствий изменения свойств многих чистых материалов после введения дефектов, вызывающих локальные деформации решетки, позволяют обоснованно находить подходы для решения проблемы нейтрализации негативных последствий появления таких деформаций.

Впервые детально изучена динамика стимулированных НЭП процессов в природных кристаллах: кальциты, топаз, полевые шпаты. Выявлены наиболее информативные для целей импульсного катодолюминесцентного спектрального анализа характеристики ИКЛ исследованных минералов.

Основные выводы:

1. Создан измерительный комплекс для исследования люминесцентных и оптико-абсорбционных характеристик твердых тел с параметрами: спектральная область измерений - 200-1200 нм; временное разрешение – 7 нс; температурный диапазон измерений – 12.5-700 К; длительность импульса тока электронов - 2-10 нс; плотность тока пучка электронов - 0,1-1000 А/см²; максимальная энергия электронов – до 400 КэВ.

2. Выявлены особенности строения и образования первичных дефектов в кристаллах MgF_2 . Показано, спектр поглощения АЛЭ во фториде магния обусловлен переходами в электронном компоненте экситона *off*-центрового типа с ориентацией ядра, не совпадающей с кристаллографическими направлениями кристалла, и обладает низкой вероятностью преобразования в пару

Френкеля. Наиболее вероятный механизм генерации F -центров – прямое создание френкелевской пары из преддефектного состояния, образованного автолокализирующимся экситоном. Кинетика аннигиляции F,H -пар во фториде магния многокомпонентна, первого порядка, с медленной скоростью даже при 300 K и является результатом процессов в близких парах (вероятно, электронно-дырочных), образующихся после создания (при $T < 180\text{ K}$) и разделения компонентов (при $T > 180\text{ K}$).

3. Установлены особенности процессов на разных этапах накопления F -центров в MgF_2 . При низких температурах $T < 180\text{ K}$ разделение компонентов F,H -пар в MgF_2 происходит в результате атермического смещения H -центра за счет избыточной энергии в процессе образования пары Френкеля. При высоких температурах процесс пространственного разделения F,H -пар определяется температурой кристалла, в накоплении центров окраски участвуют, по-видимому, преимущественно более разделенные на стадии формирования функции начального распределения F - и H -центры. Рост эффективности накопления и вероятности образования разделенных в пространстве F - и H -центров при $T > 180\text{ K}$ в кристаллах MgF_2 лимитируется вероятностью пространственного разделения компонентов созданной пары Френкеля - $P_{\text{разд.}}(T)$, а количество накопленных F -центров определяется эффективностью преобразования H -центров в стабильные дырочные центры. Показано, что радиационное дефектообразование в кристаллах LiF и MgF_2 в температурном диапазоне 12.5-500 K отличается процессами генерации, эффективностью создания, разделения и преобразования в стабильные центры окраски пар Френкеля. Основные причины низкой эффективности накопления центров окраски в кристаллах MgF_2 : при $T < 110\text{ K}$ – низкая эффективность генерации F,H -пар, при $T > 180\text{ K}$ - низкая эффективность выживания F,H -пар из-за низкой эффективности преобразования H -центров в стабильные дырочные центры окраски.

4. Установлены основные закономерности преобразования центров окраски при фототермических воздействиях. Идентифицированы ультрафиолетовые полосы поглощения $F_2(C_{2h})$ - и $F_2(C_1)$ -центров в MgF_2 . Показано, дырочные центры окраски, образующиеся в кристалле MgF_2 при $T > 180\text{ K}$, неподвижны и стабильны до 680 K, имеют низкое сечение захвата электронных центров, электронов и дырок. Поэтому при фототермических возбуждениях поведение наведенных радиацией электронных центров в кристалле MgF_2

подобно их поведению в аддитивно окрашенных ионных кристаллах - реализуются только $F \leftrightarrow F_2$, $F_2 \leftrightarrow F_2$ преобразования. Термическое разрушение центров окраски в MgF_2 при 60 K, 160 K, 680 K происходит, по-видимому, в результате освобождения междоузельных атомов из ловушек и их последующей рекомбинации с F -центрами. Фототермические воздействия не приводят к накоплению в кристаллах MgF_2 стабильных заряженных центров окраски. Наиболее вероятный механизм фотостимулированной коагуляции F -центров во фториде магния – движение F -центра в возбужденном состоянии. Мощное импульсное световое возбуждение приводит к статистическому количественному распределению между $F_2(C_{2h})$ - и $F_2(C_1)$ -центрами.

5. Определена совокупность процессов приводящих к взаимным $F \leftrightarrow F_2$ и $F_2 \leftrightarrow F_2$ преобразованиям в кристаллах MgF_2 при электронном воздействии в температурном диапазоне 20-700 K.

Показано, при низких температурах во фториде магния в процессе облучения преобладает взаимодействие F_2 - и F -центров с подвижными высокоэнергетическими ЭВ. Это стимулирует агрегатизацию F -центров, $F_2 \leftrightarrow F_2$ превращения и люминесценцию, интенсивность которой определяется пробегом до автолокализации (локализации) ЭВ. Кинетика изменения светопропускания в максимумах полос $F_2(C_1)$ - и $F_2(C_{2h})$ -центров при этих температурах описывает процессы установления равновесия между ними ($F_2 \leftrightarrow F_2$ реакции). При $T > 150$ K взаимодействие с ЭВ приводит к возбуждению $F_2(C_{2h})$ - и $F_2(C_1)$ -центров в триплетное излучательное состояние.

При $T > 180$ K становятся эффективными взаимодействия центров окраски с созданными за импульс подвижными F - и H -центрами, кинетики $F_2 \leftrightarrow F$ и $F_2 \leftrightarrow F_2$ процессов определяются зависящими от температуры вероятностями взаимодействия ЭВ и H -центров с различными типами центров окраски. Показано: $F_2 \rightarrow F$ преобразования – процессы, сравнимые с длительностью возбуждающего электронного импульса; $F \rightarrow F_2$ преобразования - процессы, ответственные за конечные стадии кинетики в минутном временном диапазоне при $T > 300$ K; в $F_2 \leftrightarrow F_2$ преобразованиях присутствуют быстрые ($t < 0.3$ мкс) и медленные (в диапазоне 10^{-3} - 10^2 с) стадии.

Установлено, в облученных кристаллах MgF_2 при импульсном электронном возбуждении не создаются долгоживущие заряженные электронные центры окраски (F^+ , F_2^+ , F_2^-), наиболее вероятный механизм радиационно-стимулированного движения F -центров в MgF_2 при всех температурах -

прыжковая диффузия в возбужденном состоянии. Разрушение F_2 -центров при облучении происходит при всех температурах с помощью подвижных H -центров. Температурная зависимость вероятности разрушения F_2 -центров соответствует температурной зависимости эффективности создания разделенных в пространстве компонентов F, H -пар: $P_{разр}(T) = P_{ген.}(T) \cdot P_{разд.}(T)$. Энергетические затраты на разрушение одного F_2 -центра при 300 K (100 эВ/центр) совпадают с энергетическими затратами на генерацию F, H -пар.

6. Выявлены особенности и определены основные результаты взаимодействия первичных дефектов с анионными гомологическими примесями в смешанных ЩГК.

В кристалле $KCl:I$ обнаружены экситоны, локализованные около димеров примеси I , ответственные за полосы излучения 3.4 эВ и 3.8 эВ. Показано, в ЩГК локализованные мономерами тяжелой анионной гомологической примеси экситоны, как и экситоны, локализованные легкими катионными примесями, имеют околопримесную конфигурацию ядра $(X_2^-)U$ в поглощательном и излучательном состояниях и схожее с собственными АЛЭ электронное строение.

Установлено, что основная причина высокой эффективности образования в ЩГК двухгалоидных ОЭ в области возмущенной тяжелыми анионными и легкими катионными гомологическими примесями – одинаковый характер локальной деформации решетки. Вблизи этих примесей создаются пары анионных узлов, на которых, возможно, облегчен процесс двухузельной локализация электронных возбуждений.

Показано, распад локализованных около мономеров примеси экситонов в кристаллах $KCl:I$, $KBr:I$ на пары френкелевских дефектов не эффективен, основной канал диссипации энергии при оптическом разрушении этих экситонов - возбуждение свечения димеров примеси с эффективностью передачи энергии от мономеров к димерам, достигающей значения 0.75. Показано, что введение гомологических примесей изменяет соотношение компонентов кинетики релаксации созданных электронным импульсом пар френкелевских дефектов.

В кристаллах $KCl:I$, $KBr:I$, $KCl:Br$, $NaCl:Br$ обнаружены новые центры окраски – H -центры, локализованные около тяжелой анионной гомологической примеси, которые названы H_B -центрами.

8. Установлены основные закономерности вызывающие и сопровождающие люминесценцию минералов кальцита, полевых шпатов, топаза при возбуждении сильноточным электронным пучком.

В кристаллах исландского шпата обнаружено существование двух типов марганцевых центров, излучающих в области 1.9 эВ и 2.0 эВ. Показано, конкретные значения параметров кинетики затухания свечения в спектрах импульсной катодолюминесценции минералов близки в каждом типе минерала, но индивидуальны для образцов различного происхождения. Установлено, длительность затухания свечения примесных ионов (Fe^{3+} и Mn^{2+}) существенно более чувствительна к локальным возмущениям структуры решетки, чем положение максимума полосы излучения. Поэтому кинетика затухания ИКЛ является более информативной характеристикой происхождения минералов, позволяют производить более тонкое и точное их диагностирование, различать образцы различного происхождения.

Ультрафиолетовые полосы свечения в исследованных минералах 4.35 эВ в альбитах и 5.39 эВ и 3.75 эВ в микроклинах, 4.28-4.35 эВ в топазах, 4.35 эВ в кальцитах, вероятно, обусловлены собственным (может быть околопримесным) свечением кристаллов. Первичной радиационной дефектностью в кристаллах исландского шпата являются центры, ответственные за полосы поглощения 4.28 эВ и 3.54 эВ, которым, по-видимому, соответствует пара элементарных дефектов вида CO_3^- и Ca^+ , создающаяся в результате ионизационных процессов. В топазах первичными, возможно собственными, являются центры окраски, ответственные за поглощение в области 3.0-4.3 эВ.

Создан банк данных по спектрально-кинетическим характеристикам импульсной катодолюминесценции исследованных минералов.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Лисицын В.М., Корепанов В.И., Баранов А.И., Степанов В.Г., Жапарова С. Радиационно-стимулированное превращение F- и M-центров в кристаллах CaF_2 // Изв. вузов. Физика.- 1975, №5.- С. 118-119.
2. Лисицын В.М., Корепанов В.И. Энергия образования первичной пары радиационных дефектов в кристалле MgF_2 // Изв. вузов. Физика. -1977. -9. - С. 146-147.

3. Лисицын В.М., Яковлев В.Ю., Корепанов В.И. Кинетика разрушения М-центров после импульсного облучения электронами в кристалле MgF_2 // ФТТ.- 1978.- Т.20, N3.- С. 731-733.
4. Корепанов В.И., Казанцева Л.Х., Сахнова Л.В. Фотостимулированное преобразование центров окраски в кристаллах MgF_2 // Материалы 4^й региональной научно-практической конференции «Молодые ученые и специалисты народному хозяйству».- Томск, 1983.- С. 113-115.
5. Корепанов В.И., Лисицын В.М., Сахнова Л.В., Яковлев В.Ю. Оптическое поглощение автолакализованных экситонов в кристаллах MgF_2 // Опт. и спектр.- 1983.- №2.- С. 535- 538.
6. Корепанов В.И., Лисицын В.М. Радиационно-стимулированные процессы преобразования центров окраски в кристаллах MgF_2 // Деп. ВИНТИ, № 1813-75.
7. Лисицын В.М., Корепанов В.И. Температурная зависимость накопления F и M центров окраски в кристаллах MgF_2 // Изв. вузов. Физика.- 1975, N11.- С. 158. Деп. ВИНТИ, № 2778-75.
8. Бочканов П.А., Корепанов В.И. Моделирование методом Монте-Карло процесса накопления нейтральных френкелевских пар в щелочно-галогидных кристаллах // Деп. ВИНТИ, № 3972-84.
9. Лисицын В.М., Корепанов В.И., Стреж В.В., Бочканов П.В., Малышев А.А. Преобразование электронных возбуждений в кристаллах KCl:I // ФТТ.- 1985.- Т. 27, №10.- С. 3052-3056.
10. Бочканов П.А., Корепанов В.И., Лисицын В.М. Изменение со временем функции пространственного распределения F- и H-центров // Деп. ВИНТИ, № 3874-85.
11. Бочканов П.В., Корепанов В.И., Лисицын В.М. Моделирование эволюционного процесса дефектообразования первичных френкелевских пар в щелочно-галогидных кристаллах // Изв. вузов. Физика.- 1985.- №2.- С. 19-23.
12. Бочканов П.В., Корепанов В.И. О механизме локализации электронных возбуждений в щелочно-галогидных кристаллах // Изв. вузов. Физика.- 1986.- №1.- С. 35-38.
13. Кузнецов М.Ф., Корепанов В.И. Экситонное поглощение в кристаллах KBr-I // Опт. и спектр.- 1988.- Т. 64, в.4.- С. 960-961.
14. Бочканов П.В., Корепанов В.И., Лисицын В.М. Кинетика релаксации коррелированных нейтральных френкелевских пар дефектов в щелочно-галогидных кристаллах // Изв. вузов. Физика.- 1989, №3.- С. 16-21.

15. Бочканов П.В., Корепанов В.И., Лисицын В.М. Пространственное разделение элементов заряженной пары дефектов Френкеля в щелочно-галоидных кристаллах // Изв. вузов. Физика.- 1989, №3.- С. 21-25.
16. Корепанов В.И., Кузнецов М.Ф., Малышев А.А., Стреж В.В. Н-центры в ЩГК с тяжелой анионной гомологической примесью//ФТТ.- 1990.- Т. 32, N5.- С. 1317-1322.
17. Lisitsyn V.M., Korepanov V.I., Yakovlev V.Yu. The use of lasers in the investigation of radiation-induced processes in the ionic crystals // Procceding SPIE.- 1995.- V. 2619.- P. 264-269.
18. Корепанов В.И., Лисицын В.М., Лисицына Л.А. Образование околодефектных экситонов в щелочно-галоидных кристаллах // Изв. вузов. Физика.- 1996.- Т. 39, N11.- С. 94-108.
19. Лисицын В.М., Корепанов В.И., Яковлев В.Ю. Эволюция первичной радиационной дефектности в ионных кристаллах // Изв. вузов. Физика. - 1996.- Т. 39, №11.- С. 5-29.
20. Лисицын В.М., Корепанов В.И., Кузнецов М.Ф. Влияние дефектов решетки на топографию распределения электронных возбуждений в ионных кристаллах // Твердотельные детекторы ионизирующих излучений//Труды 1 всероссийского симпозиума, ТТД-97.- Екатеринбург, 1998.- С.100-110.
21. Лисицын В.М., Корепанов В.И., Яковлев А.Н. Энергия активации пространственного разделения компонентов Френкелевских пар // ФТТ.- 1998.- Т. 40, №1.- С. 79-80.
22. Корепанов В.И., Лисицын В.М., Олешко В.И. Способ атомно-абсорбционного спектрального анализа элементного состава вещества и устройство для его осуществления // Патент на изобретение № 2157988 РФ.- Заявл. 15.06.1998, опубл. 20.10.2000.
23. Лисицын В.М., Корепанов В.И., Яковлев А.Н. Образование и эволюция первичной радиационной дефектности в щелочно-галоидных кристаллах // Труды школы-семинара «Люминесценция и сопутствующие явления».- Иркутск, 1999.- С. 5-14.
24. Корепанов В.И., Кузнецов М.Ф., Полисадова Е.Ф. и др. Импульсная катодолюминесценция кальцитов // Материалы 10-ой международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов.- Томск, ИПФ ТПУ, 1999.- С. 198-200.
25. Лисицын В.М., Корепанов В.И., Кузнецов М.Ф., Полисадова Е.Ф. Исследование спектрально-кинетических характеристик кальцитов при им-

пульсном электронном возбуждении // Труды IX международного совещания «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 28 июня -3 июля 1999 г.).- М., 1999.- С. 291- 299.

26. Корепанов В.И., Лисицын В.М., Полисадова Е.Ф. Импульсный катодолюминесцентный анализ материалов и веществ // Светотехника.- 1999.- №6.- С. 13-15.

27. Корепанов В.И., Лисицын В.М., Олешко В.И. Применение сильноточных электронных пучков наносекундной длительности для контроля параметров твердых тел // Изв. вузов. Физика. - 2000.- Т. 43, №3.- С. 22-30.

28. Lisitsyn V.M., Korepanov V.I., Yakovlev A.N. Kinetics of Primary Defects in Ionic Crystals after Pulse of Irradiation // Proceeding of 11th conf. On Radiation Phys. And Chem. Of Condensed Matter.- Tomsk, TPU, 2000.- P. 125-128.

29. Лисицына Л.А., Гречкина Т.В., Корепанов В.И., Лисицын В.М. Короткоживущие первичные радиационные дефекты в кристалле LiF // ФТТ.- 2001.- Т. 43, в. 9.- С. 1613-1617.

30. Лисицын В.М., Корепанов В.И., Кузнецов М.Ф., Полисадова Е.Ф., Полуэктова Т.И., Баженов А.И. Люминесценция кальцитов при импульсном электронном возбуждении // ЗВМО.- 2001.- №1.- С. 114-118.

31. Гречкина Т.В., Корепанов В.И., Лисицына Л.А. Экситонная люминесценция кристаллов LiF при низких температурах // Труды VI Всероссийской школы-семинара «Люминесценция и сопутствующие явления».- Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 2001.- С. 86-91.

32. Лисицына Л.А., Корепанов В.И. Сравнительный анализ спектрально-кинетических параметров автолокализованных экситонов и F₂- центров // Физика твердого тела: Материалы VII Международной конференции.- Усть-Каменогорск, ВКГТУ, 2002.- С. 94-95.

33. Корепанов В.И., Вильчинская С.С., Лисицын В.М., Кузнецов М.Ф. Катодолюминесценция димеров йода в кристаллах KCl:I // Оптика и спектроскопия.- 2005.- Т. 98, №3.- С. 442-445.

34. Корепанов В.И., Лисицын В.М., Олешко В.И., Ципилев В.П. Импульсная катодолюминесценция азидов тяжелых металлов // ПЖТФ.- 2002.- Т 28, вып. 24.- С. 48-52.

35. Лисицын В.М., Корепанов В.И., Олешко В.И. Импульсный катодолюминесцентный анализ // Физика твердого тела: Материалы VII Международной конференции.- Усть-Каменогорск, ВКГТУ, 2002.- С. 316-317.

36. Гречкина Т.В., Корепанов В.И., Лисицын В.М., Лисицына Л.А. Динамика преобразования центров окраски в MgF_2 // Труды третьей международной конференции «Радиационные термические эффекты и процессы в неорганических материалах».- Томск, 2002.- С. 48-49.
37. Лисицын В.М., Корепанов В.И., Олешко В.И., Лисицына Л.А., Полисадова Е.Ф. Возможности импульсного катодолюминесцентного анализа материалов // Труды третьей международной конференции «Радиационные термические эффекты и процессы в неорганических материалах».- Томск, 2002.- С. 119-121.
38. Лисицына Л.А., Корепанов В.И. Оптические поглощательные переходы автолокализованных экситонов // Труды третьей международной конференции «Радиационные термические эффекты и процессы в неорганических материалах».- Томск, 2002.- С. 122-123.
39. Корепанов В.И., Полисадова Е.Ф. Первичные дефекты в CaCO_3 при облучении электронами // Труды третьей международной конференции «Радиационные термические эффекты и процессы в неорганических материалах».- Томск, 2002.- С. 290-291.
40. Лисицына Л.А., Корепанов В.И., Гречкина Т.В. Влияние температуры на процессы радиационного создания первичных дефектов в кристаллах MgF_2 // Оптика и спектроскопия.- 2003.- В. 95, №5.- С. 770-774.
41. Коровкин М.В., Иванова О.А., Полисадова Е.Ф., Корепанов В.И. Люминесцентные свойства природных кристаллов топаза // Изв. ТПУ.- 2003.- Т. 306, №1.- С. 50-58.
42. Лисицына Л.А., Корепанов В.И., Лисицын В.М. Сравнительный анализ спектральных характеристик автолокализованных экситонов и F_2 центров в щелочногалоидных кристаллах // ФТТ.- 2002.- Т. 44, №12.- С. 2135-2138.
43. Лисицына Л.А., Лисицын В.М., Корепанов В.И., Гречкина Т.В. Эффективность создания первичных радиационных дефектов в кристаллах фторидов Li и Mg // Оптика и спектроскопия.- 2004.- В. 96, №2.- С. 288-292.
44. Корепанов В.И., Лисицын В.М., Гречкина Т.В., Локтева А.Ю. Особенности накопления и свойства вторичной радиационной дефектности в кристаллах MgF_2 // Труды IV Международной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах».- Томск, 2004.- С. 235-238.
45. Полисадова Е.Ф., Олешко В.И., Корепанов В.И., Лисицын В.М. Импульсная катодолюминесценция полевых шпатов // Труды 12-й Междуна-

родной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов.- Томск, 2003.- С. 408-413.

46. Корепанов В.И., Лисицын В.М., Лисицына Л.А., Олешко В.И., Полисдова Е.Ф. Способ спектрального люминесцентного анализа // Патент 2231774 РФ, (51) МПК⁷ G 01 N 21/62. Заявл. 26.12.2002, опубл. 27.06.2004. Бюл. №18.

47. Корепанов В.И., Куренков В.В., Стародубцев В.А., Ягушкин Н.И. Изменение оптических свойств стекол, легированных церием, при импульсном и стационарном облучении электронами средних энергий // Физ. и химия стекла.- 1989.- 15, №1.- С. 98-102.

48. Лисицына Л.А., Корепанов В.И. Гречкина Т.В. Создание первичной радиационной дефектности в ионных кристаллах с различным типом кристаллической решетки // Труды 12^й Международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов.- Томский политехнический университет, 2003.- С. 259-264.

49. Корепанов В.И., Вильчинская С.С., Кузнецов М.Ф. Люминесценция локализованных экситонов в KCl:I, KCl:Br.// Труды IV Международной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах».- Томск, 2004.- С. 264-267.

50. Корепанов В.И., Вильчинская С.С., Кузнецов М.Ф., Турутанова А.Ю. Примесная катодолюминесценция кристалла KCl:I // Доклады Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах». – Кемерово, 2004.- С. 39-43.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АЛЭ -	автолокализованный экситон
ИКЛ -	импульсная катодолюминесценция
ВУФ -	вакуумный ультрафиолетовый
УФ -	ультрафиолетовый
ИК -	инфракрасный
ЩГК -	щелочно-галогидные кристаллы
ФЩЗМ -	фториды щелочноземельных металлов
ЭВ -	электронные возбуждения
ФС -	фотостимулированный
РС -	радиационностимулированный
ТС -	термостимулированный
НЭП -	наносекундный электронный пучок
ЛЭ -	локализованный экситон
ОЭ -	околопримесный экситон
ГЭ -	гетероядерный экситон
ЭПР -	электронный парамагнитный резонанс